BIBLIOTECA
Rg.º 418 E 4 T 1 N.º 806

J. Rey Pastor y J. Babini

Ejercicios de Matemáticas

especiales para

Físicos y Químicos.

A
51
REY
LBS 835 849

PRIMERA EDICIÓN

TOLEDO — 1930
A. MEDINA

PRÓLOGO

La moderna orientación de la enseñanza matemática hacia sus diversas aplicaciones, nacida en los países anglosajones, se va extendiendo paulatinamente y ha llegado, hace algún tiempo, a los pueblos hispánicos.

A la multitud de libros de Matemáticas especiales para las ciencias físicas y químicas, publicados en diversas lenguas, y muy especialmente en inglés y alemán, vino a sumarse nuestro Curso cíclico, *cuyo éxito inesperado, que agotó rápidamente su tirada, revela, sin duda, la urgente necesidad que de tal literatura especial se sentía en los pueblos de lengua española.*

A satisfacer esta apetencia de los cultivadores de las Ciencias naturales exactas, viene también este pequeño volumen de ejercicios metódicos, redactado casi totalmente por nuestro antiguo discípulo y ahora colega, el profesor Babini, cuya competencia en este género de estudios está bien acreditada por otras publicaciones didácticas y por sus trabajos de investigación.

Al contrario que otras acreditadas colecciones extranjeras, formadas con capítulos de las ciencias de aplicación, donde indistintamente se utilizan los más

variados recursos matemáticos, quedando, por tanto, restringida su utilidad para quienes han integrado ya su preparación matemática, esta nueva colección está graduada según la jerarquía matemática de los problemas; de tal modo, que, en los ejercicios correspondientes a cada capítulo, sólo se necesite disponer de los métodos expuestos en el mismo y en los anteriores, siendo, por razón de tal orden, adecuada para quienes, en posesión de conocimientos relativamente elementales de las ciencias de aplicación (limitados casi exclusivamente a sus conceptos básicos), están formando o reformando su cultura matemática, para poder penetrar a fondo en ellas. Esperamos que así resultará útil, no sólo como auxiliar de los cursos de Física y Química, para resolver por analogía las cuestiones que en ellos puedan presentarse, sino también de los cursos de Matemáticas.

Concebido primeramente el libro como complemento de nuestro Curso cíclico, *su índice corresponde exactamente al del primer tomo de aquella obra; pero su utilidad es independiente del plan que haya seguido el lector en sus estudios matemáticos.*

Si, para los ya orientados con aquella obra o sus análogas, la aparición de este volumen, que viene a completar y afianzar prácticamente sus conocimientos teóricos, será, sin duda, grato motivo de ejercicio sobre teorías de su dominio, nos atrevemos a esperar que también para los físicos y químicos que hicieron su aprendizaje matemático a la manera clásica ochocen-

tista, usual hasta comienzos del siglo presente, ha de servirles de utilidad y quizás de reactivo para modificar sus prejuicios, mostrándoles algunas de las muchas aplicaciones que en el campo de las ciencias experimentales pueden hacerse de multitud de teorías y métodos matemáticos, que desdeñosamente estudiaron en su aspecto abstracto; y de otras menos divulgadas, pero más eficaces, que también debieran conocer.

De la opinión que a unos y otros merezca este primer ensayo, y de la acogida que le dispensen profesores y alumnos, dependerá la publicación de otra colección, ya preparada, de ejercicios, en que se aplican a las mismas ciencias las teorías de la Matemática infinitesimal, tanto elemental como superior.

J. R. P.

Madrid, enero 1930.

§ 1. Areas y volúmenes.

1. *Determinar las dimensiones de una chapa que debe recubrirse, por electrolisis, con una capa de cobre de $^1/_2$ mm. de espesor y 1 gr. de peso, suponiendo que esa chapa es circular, cuadrada o rectangular de altura triple de la base.*

SOLUCIÓN.—Como el peso específico del cobre es 8,93, la superficie a recubrir es, en mm²,

$$\frac{1000}{0{,}5 \times 8{,}93} = 223{,}96$$

y si la chapa es circular, su diámetro es, en mm.,

$$\sqrt{\frac{4 \times 223{,}96}{\pi}} = 16{,}8$$

si la chapa es cuadrada, su lado es, en mm.,

$$\sqrt{223{,}96} = 14{,}9$$

y si es rectangular, con la altura triple de la base, sus dimensiones son, en mm.,

$$\sqrt{\frac{223{,}96}{3}} = 8{,}6 \quad \text{y} \quad \sqrt{3 \times 223{,}96} = 25{,}9$$

2. *¿Qué ángulo en el vértice deben tener los embudos de análisis para que puedan adaptarse perfectamente los filtros sin pliegues, sin necesidad de retocarlos?*

SOLUCIÓN.—Basta establecer que el área del filtro (que una vez doblado es un semicírculo), es igual a la superficie cónica del embudo con quien está en contacto

$$\frac{1}{2}\pi l^2 = \frac{1}{2}(2\pi r l),$$

en que l es el radio del círculo del papel de filtro y r el radio de la base del cono que dá el filtro al adaptarse al embudo

$$\frac{1}{2} l = r, \quad \text{y por tanto,} \quad \text{sen}\,\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2},$$

$$\text{o sea que} \quad \frac{\alpha}{2} = 30^\circ, \quad \text{y por tanto,} \quad \alpha = 60^\circ.$$

3. *¿Cuál es la superficie filtrante de un filtro sin pliegues construído con un disco de papel de 11 cm. de diámetro?*

¿Y la de un filtro con pliegues construído con el mismo disco?

4. *Veinticinco filtros de papel para análisis de 9 cm. de diámetro dejan por incineración 1,75 mgr. de cenizas. ¿Cuánto pesan las cenizas de un filtro de 9 cm. de otro de 11 cm. y de otro de 12,5 cm. de diámetro, supuestos de igual clase de papel?*

5. *Para calibrar (hallar el radio) de un tubo capilar, se introduce en él una gotita de Hg, y puesto el tubo en posición horizontal, se mide la longitud de la columna de dicho metal, y vaciando el Hg se pesa. Suponiendo el tubo cilíndrico y despreciando el error debido a considerar los 2 me-*

niscos como superficies planas normales al eje del tubo, calcular dicho radio r *siendo* l *igual a 5 mm. y el peso* P *igual a 0,053 gr.*

SOLUCIÓN.

$\pi r^2 l = V.$ $\quad P = V \times 13{,}6$ (masa específica del Hg),

$$r = \sqrt{\frac{V}{\pi l}} = \sqrt{\frac{P}{13{,}6\ \pi\ l}} = \sqrt{\frac{0{,}053}{13{,}6 \times 3{,}14 \times 0{,}5}}$$

dando r en cm.

$$r = 0{,}0498.$$

6. *Supuesta una copa de forma de cono invertido, teniendo una altura de 7 cm. y una base de 6 cm. de diámetro, calcular el volumen total de la copa.*

SOLUCIÓN.

$$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h = \frac{1}{3} 3{,}14 \times 9 \times 7 = 65{,}9 \text{ cm}^3.$$

7. *Hallar el volumen de una cápsula supuesta esférica teniendo el borde superior un radio* R *y una altura* h. *Ejemplo:* R = 5 cm. *y* h = 2 cm.

8. *Hallar el volumen de una cápsula de fondo plano suponiendo sea* R *el radio del borde superior,* r *el del inferior y* h *la altura. Ejemplo:* R = 5 cm., r = 2 cm. *y* h = 3 cm.

9. *Hallar el volumen de un matraz supuesto esférico*

siendo R *su radio y* r *y* h *el radio y longitud del cuello. Ejemplo:* R = 5 cm., r = 1 cm. *y* h = 6 cm.

10. *Hallar el volumen de un matraz esférico de fondo plano de radio* R, *siendo* r *y* h *el radio y longitud del cuello y* r′ *el radio de la base. Ejemplo:* R = 5 cm., r = 1 cm., h = 6 cm, r′ = 2 cm.

§ 2. Magnitudes físicas.

11. *Determinar el valor numérico del equivalente mecánico del calor en diversos sistemas de unidades, sabiendo que en el sistema kgm.-Cal. está expresado por*

$$E = 427 \frac{\text{kgm.}}{\text{Cal.}}.$$

1.º Sistema erg.-Cal.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ kgm} = 981 . 10^5 \text{ erg.}$$
$$1 \text{ Cal.} = 10^3 \text{ Cal.}$$

se obtiene

$$E = \frac{427 \times 981 \times 10^5}{10^3} = 419 . 10^5 \frac{\text{erg.}}{\text{Cal.}}.$$

2.º Sistema HP. hora-Cal.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ kgm.} = \frac{1}{75 . 36 . 10^2} \text{ HP. hora.}$$

se obtiene

$$E = \frac{427}{75 . 36 . 10^2} = 158 . 10^{-5} \frac{\text{HP. hora}}{\text{Cal.}}.$$

3.º Sistema joule-Cal.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ erg.} = 10^7 \text{ joule}$$

se obtiene

$$E = \frac{419.10^{-7}.10^{5}}{10^{-3}} = 419.10 \frac{\text{joule}}{\text{Cal.}}.$$

4.º Sistema watt.-hora-Cal.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ joule} = \frac{1}{36.10^{2}} \text{ watt. hora}$$

se obtiene

$$E = \frac{419.10}{36.10^{2}} = 116.10^{-2} \frac{\text{watt. hora}}{\text{Cal.}}.$$

5.º Sistema libra-pie-B. T. U. (caloría inglesa).

Teniendo en cuenta que

$$1^{\circ} \text{ C} = \frac{9^{\circ}}{5} \text{ F.}$$

$$1 \text{ kg.} = 2{,}205 \text{ libra}$$

se obtiene

$$1 \text{ Cal.} = \frac{2{,}205 \times 9}{5} = 3{,}969 \text{ B. T. U.}$$

y siendo además

$$1 \text{ kgm.} = 7{,}233 \text{ libra pie,}$$

tendremos

$$E = \frac{427 \times 7{,}233}{3{,}969} = 778 \frac{\text{libra pie}}{\text{B. T. U.}}.$$

12. *Determinar el valor numérico del equivalente mecánico del calor* E *en los siguientes sistemas de unidades:*

1.º Erg.-Cal.

2.º G. cm.-Cal.

3.º Kwatt. hora-Cal.

4.º Libra pulgada-B. T. U.

SOLUCIÓN.—1.º $419.10^8 \frac{\text{erg.}}{\text{Cal.}}$.

2.º $427.10^2 \frac{\text{g. cm.}}{\text{Cal.}}$.

3.º $116.10^{-8} \frac{\text{kw. hora}}{\text{Cal.}}$.

4.º $934.10 \frac{\text{libra pulg.}}{\text{B. T. U.}}$.

13. *Determinar la función de estado de los gases perfectos y calcular el valor numérico de la constante para diversos sistemas de unidades.*

SOLUCIÓN.—Supongamos un gas perfecto en el estado $p_0\, v_0\, T_0$ y hagámoslo evolucionar a temperatura constante hasta que su presión sea p_1 y su volumen v'.

Tendremos, por la ley de Boyle-Mariotte,

$$p_0\, v_0 = p_1\, v'.$$

Manteniendo la presión constante, hagamos variar su volumen hasta llegar al volumen v_1 y temperatura T_1.

Tendremos, por la ley de Gay-Lussac,

$$\frac{v'}{T_0} = \frac{v_1}{T_1}.$$

Eliminando v'

$$\frac{p_0\, v_0}{T_0} = \frac{p_1\, v_1}{T_1} = R,$$

es decir,

$$p\, v = R\, T,$$

función de estado de los gases perfectos.

La constante R está expresada por unidades de trabajo (fuerza por longitud) referidas a la unidad de temperatura absoluta. Además, depende de la masa de gas que se considera.

1.º Consideremos una molécula kg. de gas y el sistema kgm.$^{-2}$ — m^3.

De acuerdo a la ley de Avogadro, la molécula kg. de un gas perfecto (peso en kg. igual a su peso molecular m) ocupa en condiciones normales ($p_0 = 10333$ kgm.$^{-2}$, $T_0 = 273$) un volumen constante $v_0 = 22{,}412$ m^3, luego la constante R referida a la unidad de temperatura absoluta

$$R = \frac{p_0\, v_0}{T_0} = \frac{10333 \times 22{,}412}{273} = 848 \text{ kgm.}$$

2.º Sistema: mol. kg.-atm.-litro.

Teniendo en cuenta que

$$10333 \text{ kgm.}^{-2} = 1 \text{ atm.}$$

$$1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ litro}$$

se obtiene

$$R = \frac{22{,}412 \times 10^3}{273} = 82{,}1 \text{ atm. litro.}$$

3.º Sistema: mol. kg.-Cal.

Para transformar el trabajo en calor hay que multiplicarlo por el equivalente térmico del trabajo $A = \frac{1}{E}$, luego

$$AR = \frac{848}{427} = 1{,}985 \text{ Cal.} \sim 2 \text{ Cal.}$$

4.º Sistema: mol. g.-erg.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ mol. kg.} = 10^3 \text{ mol. g.}$$

$$1 \text{ kgm.} = 981 . 10^5 \text{ erg.}$$

se obtiene

$$R = \frac{848 \times 981 \times 10^5}{10^3} = 832 . 10^5 \text{ erg.}$$

5.º Sistema: mol. g.-mm. de Hg.-cm³.

Siendo

$$p_0 = 760 \text{ mm.}$$

y

$$v_0 = 22412 \text{ cm}^3$$

$$R = \frac{p_0 \, v_0}{T_0} = \frac{760 \times 22412}{273} = 624 \; 10^2 \text{ mm. cm}^3.$$

6.º Sistema: libra-molécula-libra por pulgada-cuadrada-cúbica.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ mol. kg} = \frac{1}{0{,}454} \text{ mol. libra}$$

$$1 \text{ kgm.} = 86{,}796 \text{ libra pulgada}$$

se obtiene

$$R = 848 \times 0{,}454 \times 86{,}796 = 334 . 10^2 \text{ lib. pulg.}$$

7.º Sistema: mol. libra-B. T. U.

Teniendo en cuenta que

$$1 \text{ Cal.} = 3{,}969 \text{ B. T. U.}$$

se obtiene

$$AR = 3{,}969 \times 1{,}985 \times 0{,}454 = 3{,}6 \text{ B. T. U.}$$

Si se consideran P kg. o libras de gas, entonces la constante es

$$R_1 = \frac{PR}{m}$$

obteniéndose la función de estado más general

$$p\,V = \frac{P\,R\,T}{m}$$

donde R depende sólo de las unidades de p y V y está referida a la mol. kg. o mol. libra y V es el volumen absoluto.

Por ejemplo, la función de estado de una masa de 3 kg. de CO ($m = 28{,}005$) será, expresando p en kgcm.$^{-2}$ y V en litros

$$p\,V = \frac{848 \times 10^{-1} \times 3}{28{,}005}\,T \qquad p\,V = 9{,}08\,T$$

y si se adoptan unidades inglesas (libra, libra por pulgada cuadrada, pulgada cúbica) $P = 3$ kg $= 6{,}614$ libras

$$p\,V = \frac{333 \times 10^{2} \times 6{,}614}{28{,}005}\,T \qquad p\,V = 78{,}6 \,.\, 10^{2}\,T.$$

14. *Determinar el valor numérico de la constante* R *de la función de estado de una masa de 5,3 kg. de* O_2 *supuesto gas perfecto y adoptando las unidades:*

1.º Mm. de Hg-litro.
2.º Atm.-cm^3.
3.º Caloría.
4.º libra-B. T. U.

SOLUCIÓN.—1.º $R_1 = 104 \,.\, 10^2$ mm.-litro.
2.º $R_1 = 136 \,.\, 10^2$ atm.-cm^3.
3.º $A\,R_1 = 327$ Cal.
4.º $A\,R_1 = 1{,}31$ B. T. U.

15. *Determinar el valor numérico de la constante de la función de estado de una masa de 8 lib. de H_2 supuesto gas perfecto, adoptando las unidades:*

1.º Libra por pulgada cuad.-pulgada cúb.
2.º Lib. por pie cuad.-pie cúb.
3.º B. T. U.
4.º kg.-kgcm^{-2}.-litro.

16. *Calcular el valor numérico de los calores moleculares y específicos a volumen constante y presión constante de los gases perfectos.*

SOLUCIÓN.—Los valores numéricos de los calores moleculares C_v y C_p a volumen constante y presión constante, respectivamente, se obtienen de las expresiones

$$C_p - C_v = A\,R \qquad \text{(R. Mayer)}$$

$$k = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{q} \qquad \text{(Bolzmann)}$$

donde $A\,R$ es la constante de los gases en el sistema mol. Kg.-Cal., y q es el grado de libertad de la molécula gaseosa ($q = 3$ para los gases monoatómicos, $9 = 5$ para los biatómicos, etc.).

De las fórmulas anteriores se deduce fácilmente

$$C_v = \frac{A\,R\,q}{2}$$

$$C_p = \frac{A\,R\,(q+2)}{2}.$$

Para los gases biatómicos, que es el caso más común,

$$A\,R = 1{,}985 \sim 2; \quad q = 5$$

$$\left.\begin{array}{l} C_p = 6{,}976 \text{ Cal.} \sim 7 \text{ Cal.} \\ C_v = 4{,}99 \text{ Cal.} \sim 5 \text{ Cal.} \end{array}\right\} k = 1{,}4$$

El valor numérico de los calores específicos, para 1 kg. de gas, se obtiene sustituyendo en las fórmulas anteriores, en lugar de R el valor $R_1 = \frac{R}{m}$. Para los gases biatómicos tendremos

$$\left.\begin{array}{l} c_p = \frac{6{,}976}{m} \sim \frac{7}{m} \text{ Cal.} \\ c_v = \frac{4{,}99}{m} \sim \frac{5}{m} \text{ Cal.} \end{array}\right\} k = 1{,}4$$

Por último, los valores numéricos de los calores específicos C'_p y C'_v para 1 m³ de gas, se obtienen dividiendo los calores moleculares por el volumen molecular $v_0 = 22{,}412$ m³

$$\left.\begin{array}{l} C'_p = \frac{6{,}976}{22{,}412} = 0{,}312 \text{ Cal.} \\ C'_v = \frac{4{,}99}{22{,}412} = 0{,}223 \text{ Cal.} \end{array}\right\} k = 1{,}4$$

17. *Calcular el valor numérico de los calores específicos* C_p, C_v, c_p *y* c_v, *para los siguientes gases: He, Hg, A, Ne (monoatómicos);* O_2, H_2, N_2, *CO, NO, HCl y aire (biatómicos).*

18. *Calcular la densidad de un gas a la temperatura* t° C. *y presión* p.

SOLUCIÓN.—De la función de estado:

$$p\,V = \frac{P\,R\,T}{m}$$

se deduce

$$\delta = \frac{P}{V} = \frac{m\,p}{R\,T},$$

donde m es el peso molecular del gas y R la constante referida a la molécula gramo.

Por ejemplo, si se trata de O_2 a la temperatura 12° C. y 770 mm. de presión, tendremos

$$R = 62{,}4 \qquad T = 12 + 273 = 285 \qquad m = 32$$

$$\delta = \frac{32 \times 770}{62{,}4 \times 285} = 1{,}386.$$

Si la densidad se refiere al aire ($\delta = 1{,}293$) será:

$$\delta' = \frac{\delta}{1{,}293} = 1{,}072.$$

19. *Determinar la densidad del CO_2 a 15° C. y 758 mm. de presión.*

SOLUCIÓN. $\delta = 1{,}86.$

20. *Determinar el porcentaje de SO_2 en los productos de la tostación de FeS_2 en el aire.*

SOLUCIÓN.—De la reacción

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$

se deduce que 11 volúmenes de O_2 dan 8 de SO_2, luego 100 litros de aire (21 de O_2 y 79 de N_2) producirían $\frac{8 \times 21}{11} = 15{,}27$ litros de SO_2; por lo tanto, el porcentaje será:

$$x = \frac{15{,}27 \times 100}{15{,}27 + 79} = 16{,}18 \text{ por } 100.$$

21. *¿Qué porcentaje de O_2 tienen los productos de la oxidación de FeS_2 en el aire, sabiendo que el porcentaje de SO_2 es 8 por 100 y que no se forma SO_3?*

SOLUCIÓN. 10,3 por 100.

22. *Determinar el porcentaje de SO_2 en los productos de la oxidación de la blenda (ZnS) en el aire.*

SOLUCIÓN. 15,05 por 100 de SO_2.

23. *Determinar la cantidad de materias primas necesarias en una fábrica de H_2SO_4 (cámaras de plomo).*

SOLUCIÓN.—Supongamos que diariamente entren en la fábrica 6200 kg. de pirita de 79,5 por 100 de FeS_2, la cantidad de FeS_2 puro será, por día,

$$6200 \times 0{,}795 = 4929 \text{ kg.}$$

que corresponden a

$$\frac{4929\ [S_2]}{[FeS_2]} = 2629 \text{ kg.}$$

de S_2 que se queman diariamente.

Utilizándose un salitre de 97 por 100 de $NaNO_3$ y suponiendo que por cada 100 kg. de S_2 se necesitan 3,5 kg. de $NaNO_3$, la cantidad de salitre necesaria por día es

$$\frac{2629 \times 3{,}5}{100 \times 0{,}97} = 95 \text{ kg.}$$

Para calcular el aire necesario por minuto para la oxidación, supondremos que los gases que escapan de las cámaras de plomo contienen el $5^1/_2$ por 100 de O_2.

De la reacción esquemática

$$4\,FeS_2 + 15\,O_2 + 8\,H_2O = 2\,Fe_2O_3 + 8\,H_2SO_4$$

se deduce que la cantidad de O_2 necesaria por kilogramo de S_2, es

$$\frac{15\ [O_2]}{4\ [S_2]} = 1{,}875 \text{ kg.}$$

en peso y en volumen, siendo 1,429 la densidad del O_2

$$\frac{1{,}875}{1{,}429} = 1{,}31 \text{ m}^3,$$

por lo tanto, la cantidad de aire (21 por 100 de O_2) necesaria para oxidar 1 kg. de S_2, es

$$\frac{1{,}31}{0{,}21} = 6{,}25 \text{ m}^3.$$

El N_2 que vuelve a la atmósfera es

$$6{,}25 - 1{,}31 = 4{,}94 \text{ m}^3,$$

al cual hay que agregar un volumen complementario x de aire tal que el conjunto de gases $(4{,}94 + x)$ que sale de las cámaras de plomo tenga el $5\,^1/_2$ por 100 de O_2, luego

$$(4{,}94 + x)\, 0{,}055 = 0{,}21\, x,$$

de donde

$$x = 1{,}75 \text{ m}^3$$

y el aire necesario, por kilogramo de S_2, será

$$6{,}25 + 1{,}75 = 8 \text{ m}^3.$$

Como por día se queman 2629 kg. de S_2 se necesitará, por minuto,

$$\frac{2629 \times 8}{24 \times 60} = 14{,}6 \text{ m}^3 \text{ de aire.}$$

24. *Determinar el peso de $KClO_3$ necesario para obtener v_1 litros de O_2 a la temperatura t_1 y presión p_1, recogiéndose sobre agua.*

SOLUCIÓN.—Llamando P y P_1 los pesos de $KClO_3$ y de O_2, respectivamente, se tiene, de acuerdo a la reacción

$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2,$$

que

$$\frac{P}{P_1} = \frac{2\,[KClO_3]}{3\,[O_2]}.$$

De la función de estado para el O_2 se tiene

$$P_1 = \frac{p'_1\, v_1\, [O_2]}{R\, T_1}$$

Eliminando P_1

$$P = \frac{2\,p'_1\,v_1\,[KClO_3]}{3\,R\,T_1}$$

donde p'_1 es la presión parcial del O_2

$$p'_1 = p_1 - f$$

siendo f la tensión del vapor de agua a la temperatura t.

Por ejemplo, si

$$v_1 = 50 \text{ litros}; \quad p_1 = 765 \text{ mm.} \quad \text{y} \quad t_1 = 18^\circ \text{ C.},$$

se tiene

$$[KClO_3] = 122{,}56 \qquad T_1 = 273 + 18 = 291$$

$$R = 62{,}4 \qquad f = 15{,}46 \text{ mm.}$$

luego

$$p'_1 = 765 - 15{,}46 = 749{,}54 \text{ mm.}$$

y

$$P = \frac{2 \times 749{,}54 \times 50 \times 122{,}56}{3 \times 62{,}4 \times 291} \text{ g.}$$

$$P = 168{,}8 \text{ g.}$$

25. *¿Qué cantidad de pirolusita que contiene 72 por 100 de MnO_2 y qué cantidad de HCl en solución de densidad 1,16 (31,5 por 100 de HCl) hay que combinar para obtener 60 litros de Cl_2 en condiciones normales?*

SOLUCIÓN. $x = 324$ g. de pirolusita.

$y = 1232$ g. de solución.

26. *¿Qué peso de $CaCO_3$ hay que someter a la acción del HCl para obtener 25 l. de CO_2 a la presión de 770 mm. y 20° C.?*

27. *¿Qué volumen de O_2 y peso de KCl se obtienen con 490 g. de $KClO_3$, a la temperatura de 18° C. y 772 mm. de presión?*

SOLUCIÓN. 298 g. de KCl
141,5 l. de O_2

28. *Determinar el empuje que sufre un globo abierto lleno de un gas de densidad 0,15 a distintas alturas, conociendo el volumen* V *del globo y su peso* P. *Se supone la ascensión isotérmica.*

SOLUCIÓN.—Indicando con ρ y ρ' las densidades del aire y del gas, se tiene que el empuje es:

$$E = v(\rho - \rho'),$$

y si δ es la densidad del gas respecto al aire,

$$E = v\rho(1 - \delta).$$

Por ser la ascensión isotérmica

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0}$$

$$p = p_0 e^{-ch}$$

donde p es la presión a la altura h, luego

$$E = v\rho_0(1 - \delta)e^{-ch}$$

y siendo E_1 el empuje inicial ($h = 0$)

$$E = E_1 e^{-ch}.$$

La altura h_1 de equilibrio se obtendrá cuando $P = E$, luego

$$P = E_1 e^{-ch},$$

$$h_1 = \frac{1}{c} \text{l.} \frac{E_1}{P} = \frac{2{,}3026}{c} \log \frac{E_1}{P}.$$

Si se desea elevar una altura Δh a partir de h_1, habrá que disminuir el peso de un lastre ΔP dado por

$$h_1 + \Delta h = \frac{1}{c} \text{l.} \frac{E_1}{P - \Delta P} = \Delta h + \frac{1}{c} \text{l.} \frac{E_1}{P}$$

$$\Delta h = \frac{1}{c} \text{l.} \frac{P}{P - \Delta P}$$

$$e^{-c \Delta h} = 1 - \frac{\Delta P}{P}$$

$$\Delta P = P (1 - e^{-c \Delta h}).$$

Por ejemplo, si $v = 1400$ m³ y $P = 900$ Kg., tendremos

$$\rho_0 = 1{,}293; \qquad c = 1251 \,.\, 10^{-7} \qquad \text{y} \qquad \frac{2{,}3026}{c} = 18400$$

$$E_1 = 1400\ (1{,}293 - 0{,}15) = 1400 \times 1{,}143 = 1600 \text{ Kg.}$$

Para

$h = 1000$ m.	$E = 1600 \times 0{,}882 = 1407$ Kg.
$h = 2000$ m.	$E = 1600 \times 0{,}779 = 1246$ Kg.
$h = 3000$ m.	$E = 1600 \times 0{,}687 = 1099$ Kg.

La attura h_1 será

$$h_1 = 18400 \log \frac{1600}{900} = 4600 \text{ m.}$$

Para llegar a los 5000 m. ($\Delta h = 400$ m.) habrá que echar un lastre

$$\Delta P = 900 (1 - e^{-400c}) = 900 \times 0{,}049 = 44 \text{ Kg.}$$

29. *¿Qué volumen de gas detonante (mezcla de H_2 y O_2) se obtiene haciendo pasar por el agua una corriente de* I *amperios durante* t *segundos?*

SOLUCIÓN.—De la reacción química que se produce

$$\begin{array}{ccccc} H_2O & = & H_2 & + & O \\ & & 1 \text{ vol.} & & \frac{1}{2} \text{ vol.} \end{array}$$

se deduce que a cada $2m$ gramos de H_2 disociados, siendo m su peso atómico, corresponde un volumen $\frac{3}{2} v_0$ de gas detonante, siendo v_0 el volumen molecular y suponiendo la electrolisis en condiciones normales de presión y temperatura.

Como el peso de H_2 disociado es

$$P = \frac{C m I t}{v} = C e I t = \frac{e I t}{96600}$$

el volumen de gas detonante será

$$V = \frac{3 P v_0}{2 m} = \frac{3 v_0 C}{4 v} I t.$$

Siendo $v = 1$, $v_0 = 22412$ cm³, $C = \frac{1}{96600}$

$$V = 0{,}174\, I\, t \text{ cm}^3.$$

Por ejemplo, si $I = 1{,}8$ amp., $t = 25$ minutos, se obtiene

$$V = 0{,}174 \times 1{,}8 \times 25 \times 60$$

$$V = 470 \text{ cm}^3.$$

30. *Calcular la energía eléctrica necesaria para obtener 5 toneladas de NaOH por el método electrolítico.*

SOLUCIÓN.—La energía será

$$E = q\, e,$$

siendo q la cantidad de electricidad empleada y e el voltaje que supondremos 3,5 voltios.

Como 96600 culombios depositan un átomo gramo de Na, 1 gr. de Na será depositado por

$$\frac{96600}{[\text{Na}]} \text{ culombios} = \frac{96600}{[\text{Na}]\, 3600} \text{ amperios-hora} =$$

$$= \frac{26{,}8}{[\text{Na}]} \text{ amperios-hora}$$

y como cada átomo gramo de Na produce una molécula gramo de NaOH, pues

$$2\,\text{Na} + 2\,\text{H}_2\text{O} = 2\,\text{NaOH} + \text{H}_2$$

suponiendo que sólo se aprovecha un 80 por 100 de la

corriente: para obtener las 5 toneladas de NaOH harán falta

$$q = \frac{26{,}8}{[Na]} \times \frac{[Na]}{[NaOH]} \times 5 \times 10^6 \times \frac{100}{80} =$$

$$= \frac{5 \times 26{,}8 \times 10^6}{[NaOH] \times 0{,}8} \text{ amperios-hora.}$$

Por lo tanto

$$E = \frac{5 \times 26{,}8 \times 3{,}5 \times 10^6}{[NaOH] \times 0{,}8} \text{ Watt.-hora}$$

o, lo que es lo mismo,

$$E = \frac{5 \times 26{,}8 \times 3{,}5 \times 10^6}{[NaOH] \times 0{,}8 \times 10^3 \times 24} \text{ K. Watt.-día.}$$

$$E = 610 \text{ K. Watt.-día.}$$

31. *Disponiendo de una corriente de 700 amperios durante todo el día, ¿en cuántos días se podrán obtener, por electrolisis, 250 kg. de Al?*

SOLUCIÓN. $t = 44{,}3$ días.

32. *Dados* n *gases de pesos* P_i, *volumen* V_i, *presión* p_i *y constante, referida a 1 kg. de gas,* R_i ($i = 1,2 \ldots n$), *determinar el peso* P, *volumen absoluto* V *y específico* v, *presión* p, *temperatura* T *y constante* R *de la mezcla, suponiendo que los gases componentes y la mezcla funcionen como gases perfectos y que al mezclarlos no se produjo cambio térmico alguno.*

SOLUCIÓN.—Por las condiciones del problema, se tiene:

$$p_i\ V_i = P_i\ R_i\ T_i \qquad (i = 1,2 \ldots\ldots n)$$

$$p\ v \quad = R\ T$$

y

$$P\ c\ T = \sum_1^n P_i\ c_i\ T_i = T \sum_1^n P_i\ c_i$$

donde c y c_i son los calores específicos que son proporcionales a R y R_i, luego

$$P\ R\ T = T \sum_1^n P_i\ R_i$$

de donde

$$P\ R = \sum_1^n P_i\ R_i$$

$$p\ V = \sum_1^n p_i\ V_i$$

Como además se tiene:

$$P = \sum_1^n P_i$$

$$V = \sum_1^n V_i$$

resulta,

$$v = \frac{\sum_1^n V_i}{\sum_1^n P_i}$$

$$p = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n V_i}$$

$$R = \frac{\sum_1^n p_i R_i}{\sum_1^n P_i}$$

$$T = \frac{p V}{P R} = \frac{\sum_1^n p_i V_i}{\sum_1^n P_i R_i}$$

Las seis fórmulas últimas resuelven el problema.

33. *Determinar el peso molecular aparente de una mezcla de gases, conociendo la proporción en peso o en volumen de los gases componentes.*

Aplicarlo al caso del aire atmosférico.

SOLUCIÓN.—De la igualdad

$$p V = T \sum_1^n P_i R_i$$

se tiene indicando con m_i los pesos moleculares de los gases componentes y con R la constante referida a la mol. kg.

$$p V = R T \sum_1^n \frac{P_i}{m_i}$$

$$\frac{p\,V}{R\,T} = \frac{P}{m} = \sum_1^n \frac{P_i}{m_i}$$

de donde

$$m = \frac{\sum_1^n P_i}{\sum_1^n \frac{P_i}{m_i}} \qquad (1)$$

Indicando con n_i el número de moléculas, número que es proporcional al volumen V_i, se tiene:

$$m = \frac{\sum_1^n m_i\, n_i}{\sum_1^n n_i} = \frac{\sum_1^n V_i\, m_i}{\sum_1^n V_i} \qquad (2)$$

Las fórmulas (1) y (2) resuelven el problema.

Para el aire atmosférico seco, sus componentes principales son:

Comp.	m_i	P_i	V_i	$\frac{P_i}{m_i}$	$V_i\, m_i$
N_2	28,016	75,5	78,05	2,698	2186,65
O_2	32	23,2	21	0,725	672
A	39,9	1,3	0,95	0,033	37,91
		100	100	3,453	2896,56
		$\sum_1^3 P_i$	$\sum_1^3 V_i$	$\sum_1^3 \frac{P_i}{m_i}$	$\sum_1^3 V_i\, m_i$

$$m = \frac{100}{3,453} = 28,96$$

$$m = \frac{2896,56}{100} = 28,97$$

En la práctica se toma

$$m = 28,98.$$

34. *Determinar el peso molecular aparente de una mezcla de partes iguales en peso de* C_2H_4, CH_7, H_2.

SOLUCIÓN. $m = 5,02$

35. *Calcular las presiones parciales, el grado de disociación y la constante de equilibrio en una disociación gaseosa del tipo* $A \rightarrow B + C$ *conociendo la densidad* Δ *de la mezcla gaseosa en equilibrio y la presión total* p.

SOLUCIÓN.—Sea δ la densidad del gas A no disociado a la temperatura en que se verifica la disociación. Partiendo de 1 molécula gramo, si x es el grado de disociación, en el equilibrio se tendrán $1 - x$ moléculas gramos de A y x moléculas gramos de B y C; luego el número total será

$$1 - x + 2x = 1 + x.$$

Tendremos entonces

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{1 + x}{1}$$

$$x = \frac{\delta}{\Delta} - 1.$$

Por la ley de acción de masa

$$K = \frac{C_1 C_2}{C_3}$$

siendo C_1, C_2 y C_3 las masas activas de B, C y A. Si las medimos por las concentraciones moleculares,

$$K = \frac{\frac{x}{v} \frac{x}{v}}{\frac{1-x}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)\,v}$$

donde v es el volumen.

En función de δ,

$$K = \frac{(\delta - \Delta)^2}{\Delta\, v\,(2\,\Delta - \delta)}\,. \qquad (2)$$

Indicando con p_1, p_2 y p_3 las presiones parciales de B, C y A, y teniendo en cuenta que son proporcionales a las concentraciones, resulta

$$\frac{p_3}{p_1} = \frac{p_3}{p_2} = \frac{C_3}{C_1} = \frac{\frac{1-x}{v}}{\frac{x}{v}} = \frac{1-x}{x}\,;$$

por lo tanto,

$$\frac{p_3}{p_1 + p_2 + p_3} = \frac{1-x}{2\,x + 1 - x} = \frac{1-x}{1+x}$$

e indicando con p la presión total

$$p_1 = p_2 = p_3 \frac{x}{1-x} = p\,\frac{x}{1+x} = p\left(1 - \frac{\Delta}{\delta}\right) \qquad (3)$$

$$p_3 = p\,\frac{1-x}{1+x} = p\left(\frac{2\,\Delta}{\delta} - 1\right) \qquad (4)$$

Por último, la constante de equilibrio K_1, tomando como masas activas las presiones parciales, es

$$K_1 = \frac{p_1 p_2}{p_3} = \frac{p^2\left(1 - \frac{\Delta}{\delta}\right)^2}{p\left(\frac{2\Delta}{\delta} - 1\right)}$$

$$K_1 = \frac{p(\delta - \Delta)^2}{\delta(2\Delta - \delta)}. \qquad (5)$$

Las fórmulas (1), (2), (3), (4) y (5) resuelven el problema.

36. *Aplicar las fórmulas del ejercicio anterior al caso del N_2O_4 que se disocia en $2\,NO_2$ suponiendo* p = *497,75 milímetros,* $\Delta = 2{,}144$ *respecto al aire* (t = *49°,7*).

SOLUCIÓN.—Una vez hallado δ (densidad del N_2O_4) a la temperatura de 49°,7 partiendo de su peso molecular, se reduce el problema a aplicar las fórmulas anteriores.

37. *Determinar las constantes de equilibrio de la reacción*

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

tomando como masas activas las presiones parciales.

38. *Determinar la relación que existe entre las constantes* K *y* K_1 *de equilibrio de la reacción*

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

según se midan las masas activas por la concentración molecular o por las presiones parciales.

SOLUCIÓN. $K = k\,K_1$,

siendo k el coeficiente de proporcionalidad entre la concentración y la presión.

39. *Determinar la relación que guardan las constantes* k *y* k_1 *de equilibrio en la disociación del HI, escribiendo la reacción en las formas*

$$2\,HI = H_2 + I_2$$

$$HI = \frac{1}{2}\,H_2 + \frac{1}{2}\,I_2$$

SOLUCIÓN.—Se aplica la ley de acción de masa y se encuentra $k_1 = \sqrt{k}$.

40. *Determinar la constante de disociación del ácido úrico conociendo las conductibilidades eléctricas de la solución.*

SOLUCIÓN.—Suponiendo que la disociación se produzca según la reacción

$$C_5H_4N_4O_3 \rightleftarrows C_5\overline{H}_3N_4O_3 + \overset{+}{H}$$

la constante de disociación es:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,V}$$

donde α es el grado de disociación y V el volumen en que está disuelta la molécula gramo del ácido.

Por la ecuación de Arrhenius

$$\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

donde μ y μ_∞ son las conductibilidades eléctricas en la solución considerada y en una solución infinitamente diluída.

Luego

$$K = \frac{\mu^2}{\mu(\mu_\infty - \mu)\,V}$$

Suponiendo una solución saturada ($V = 6640$ l.), siendo $\mu = 32{,}24$ y sabiendo que

$$\mu_\infty = u + v$$

siendo v la velocidad del ión $\overline{C_5H_3N_4O_3}$ y u la del $\overset{+}{H}$ ($u = 318$; $v = 21$ deducida de una disociación de $C_5H_3N_4O_3Na$)

$$\mu_\infty = 21 + 318 = 339$$

$$K = \frac{32{,}24^2}{339\,(339 - 32{,}24)\,6640}$$

$$K = 1{,}46 . 10^{-6}$$

41. *Determinar las constantes de equilibrio en la disociación*

$$2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2 + O_2$$

conociendo el grado de disociación x, *la presión total* p *y la temperatura* T.

SOLUCIÓN.—Si se parte de n moléculas de agua, en el equilibrio tendremos $n\,(1 - x)$ de H_2O, $n\,x$ de H_2 y $\frac{n\,x}{2}$ de O_2; por lo tanto, las concentraciones moleculares serán

$$c_1 = \frac{n\,(1 - x)}{v}; \quad c_2 = \frac{n\,x}{v}; \quad c_3 = \frac{n\,x}{2\,v}$$

y de la ecuación de estado, referida a la molécula gramo,

$$p\,v = R\,T$$

se deducen las presiones parciales

$$p_1 = \frac{R\,T\,n\,(1-x)}{v}\,; \quad p_2 = \frac{R\,T\,n\,x}{v}\,; \quad p_3 = \frac{R\,T\,n\,x}{2\,v}$$

Por lo tanto la constante K, midiendo las masas activas por las concentraciones moleculares, será

$$K = \frac{c_2^{\,2}\,c_3}{c_1^{\,2}} = \frac{n^3\,x^3\,v^2}{2\,v^3\,n^2\,(1-x)^2} = \frac{n\,x^3}{2\,v\,(1-x)^2}\,.$$

Si p es la presión total

$$p\,v = R\left(n + \frac{x\,n}{2}\right)T,$$

$$K = \frac{p\,x^3}{2\,R\,T\left(1+\frac{x}{2}\right)(1-x)^2}\,.$$

Si se miden las masas activas por las presiones parciales

$$K_1 = \frac{p_2^{\,2}\,p_3}{p_1^{\,2}} = \frac{R^3\,T^3\,n^3\,x^3\,v^2}{2\,v^3\,R^2\,T^2\,n^2\,(1-x)^2} = \frac{R\,T\,n\,x^3}{2\,v\,(1-x)^2}\,,$$

$$K_1 = \frac{p\,x^3}{2\left(1+\frac{x}{2}\right)(1-x)^2}\,.$$

La proporcionalidad entre las dos constantes está dada por $K_1 = R\,T\,K$.

Si x es muy pequeño se calculan las constantes por las fórmulas aproximadas

$$K = \frac{p\,x^3}{2\,R\,T}, \qquad K_1 = \frac{p\,x^3}{2}.$$

42. *Determinar la constante de equilibrio químico en la disociación que se produce en el proceso Deacon.*

SOLUCIÓN.—La reacción química del proceso es

$$O_2 + 4\,H\,Cl \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2,$$

y según la notación de Haber,

$$\frac{1}{4}\,O_2 + H\,Cl \rightleftarrows \frac{1}{2}\,H_2O + \frac{1}{2}\,Cl_2,$$

Si p_1, p_2, p_3 y p_4 son las presiones parciales del O_2, $H\,Cl$, H_2O y Cl_2, tendremos por la ley de acción de masa y tomando como masas activas las presiones parciales

$$K = \frac{p_3^{\frac{1}{2}}\,p_4^{\frac{1}{2}}}{p_1^{\frac{1}{4}}\,p_2}$$

si se toma la reacción según la notación de Haber. Para la otra reacción la constante sería K^4.

Si se parte de una molécula gramo de HCl, en el equilibrio se tendrá $(1 - x)$ moléculas gramo de HCl y $\frac{x}{2}$ de Cl_2; por lo tanto, las concentraciones del HCl y del Cl_2 serán

$$\frac{1 - x}{v} \text{ y } \frac{x}{2\,v},$$

y como esas concentraciones son proporcionales a las presiones correspondientes

$$\frac{p_4}{p_2} = \frac{\dfrac{x}{2v}}{\dfrac{1-x}{v}} = \frac{x}{2(1-x)}$$

Además, por tener igual concentración, el H_2O y el Cl_2 tendrán igual presión parcial, es decir

$$p_3 = p_4$$

por lo tanto

$$K = \frac{p_4}{p_1^{\frac{1}{4}}\ p_2} = \frac{x}{2(1-x)\,p_1^{\frac{1}{4}}}$$

fórmula mediante la cual se calcula la constante *K*.

43. *Determinar las presiones parciales de* HCl, O_2. H_2O *y* Cl_2 *en el proceso Deacon, suponiendo la presión total* $p = 750$ *mm. y* $x = 0{,}85$.

44. *Demostrar que la constante* K *de equilibrio de la reacción*

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

es $\frac{K_1}{K_2}$, *siendo* K_1 *y* K_2 *las constantes de equilibrio de las reacciones*

$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$
$$2\,H_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows 4\,HCl$$

SOLUCIÓN.—Se aplica la ley de acción de masa a las dos últimas reacciones y se elimina la masa activa del H_2.

§ 3. Operaciones con números aproximados.

45. *Al pesar un Kg. patrón con las cajas de pesas números (1), (2), (3) y (4), hemos obtenido como valores para su peso*

1000,001 grs.; 1000,015 grs.; 1000,715 grs. y 999,998 grs., respectivamente.

Calcular el error absoluto cometido con cada una de las cajas de pesas.

SOLUCIÓN.—Siendo $\varepsilon = a - \alpha$, resulta:

$$\varepsilon_1 = +0{,}001 \text{ grs.}, \quad \varepsilon_2 = +0{,}015 \text{ grs.}, \quad \varepsilon_3 = +0{,}715 \text{ grs.}$$
$$\text{y} \quad \varepsilon_4 = -0{,}002 \text{ grs.}$$

46. *Con una balanza que no precisa más de la décima de miligramo, hemos pesado un crisol vacío y con una substancia, obteniendo los siguientes resultados: 5,0001 gramos y 7,1234, respectivamente.*

Hallar el peso de la substancia con todas sus cifras decimales exactas.

SOLUCIÓN.

$$\text{Peso} = 7{,}1234 - 5{,}0001 = 2{,}1233 \text{ gramos}$$

con un error absoluto

$$\varepsilon < 0{,}0001 + 0{,}0001 = 0{,}0002,$$

luego la última cifra no es segura. Suprimámosla y tendremos como peso

$$P = 2{,}123,$$

con un error absoluto menor que el anterior, mas la cifra suprimida

$$\varepsilon_1 < 0{,}0002 + 0{,}0003 = 0{,}0005 < 0{,}001,$$

luego $P = 2{,}123$ gramos con sus cifras exactas.

47. *Aplicar el ejercicio anterior al caso en que el peso del crisol vacío sea: 5,1271 grs., 7,1293 grs., 11,4578 grs. y 9,5730 grs., y el del lleno 8,3256 grs., 9,5789 grs,, 16,4791 gramos y 12,0341 grs., respectivamente.*

48. *Al comprobar una bureta se ha observado que los errores absolutos cometidos al medir con ella volúmenes siempre que se parta del cero como enrase inicial, son menores que una décima de centímetro cúbico. Si al efectuar una valoración partimos de la división α como enrase inicial y llegamos a la división β como enrase final, ¿qué volumen de solución hemos empleado y qué error se comete en esta determinación?*

SOLUCIÓN.

$$\text{Volumen empleado} = \beta \text{ cm}^3 - \alpha \text{ cm}^3$$

con un error absoluto $\varepsilon < (0{,}1 + 0{,}1) \text{ cm}^3 = 0'2 \text{ cm}^3$, luego tendremos ninguna cifra decimal exacta.

49. *Aplicar el ejercicio anterior para $\alpha_1 = 5{,}71$ cm.^{3}, $\alpha_2 = 7{,}01$ cm.^{3} y $\alpha_3 = 0{,}00$ cm.^{3}, siendo $\beta_1 = 11{,}02$ cm.^{3},*

$\beta_2 = 14{,}87$ cm.³ y $\beta_3 = 10{,}88$ cm.³, calculando el volumen empleado con todas las cifras exactas que se pueda.

50. *Hallar el error relativo cometido con cada una de las cajas de pesas en el problema 45.*

SOLUCIÓN. $$e = \frac{\varepsilon}{\alpha}$$

Basta efectuar la división indicada

$$e_1 = \frac{0{,}001}{1000}, \quad e_2 = \frac{0{,}015}{1000}, \quad e_3 = \frac{0{,}715}{1000}, \quad e_4 = \frac{0{,}002}{1000}$$

o sea

$$e_1 = 0{,}000001, \quad e_2 = 0{,}000015, \quad e_3 = 0{,}000715, \quad e_4 = 0{,}000002$$

51. *Cinco gramos de dicromato potásico puro pesados con un error menor de la décima de miligramo, son disueltos en agua y diluídos hasta dar un volumen de disolución igual a un litro (volumen medido con un error menor de la décima de centímetro cúbico), ¿qué cantidad de dicromato (con todas sus cifras exactas) contiene el centímetro cúbico de la anterior disolución?*

SOLUCIÓN. $$x = \frac{5}{1000} = 0{,}005000$$

con un error absoluto que vamos a calcular.

Su error relativo e

$$e < e_1 + e_2 < \frac{1}{50000} + \frac{1}{10000} = 0{,}00012$$

luego su error absoluto ε

$$\varepsilon < 0{,}00012 \times 0{,}00500 \ldots\ldots < 0{,}000001$$

luego $x = 0{,}00500$ con sus cifras exactas.

52. *Aplicar el ejercicio anterior al caso en que se disuelvan hasta formar 1 litro de disolución pesos de 17,0051 gramos, 27,0030 gramos y 15,1310 gramos de dicromato potásico puro.*

53. *Determinar el error relativo en la determinación del peso molecular por los métodos de la densidad de vapor, de la crioscopia y ebulloscopia.*

SOLUCIÓN.—1.º *Densidad de vapor.*

La fórmula que se aplica es

$$M = \frac{P\,R\,T}{p\,V}$$

por lo tanto, el error relativo máximo, en valor absoluto, será

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V}$$

Despreciando los errores correspondientes a T y P que se obtienen con buena aproximación

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V}$$

El peso P es del orden de los decigramos, pudiéndose apreciar el $^1/_2$ miligramo; luego

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{0{,}0005}{0{,}1} = \frac{5}{1000}$$

El volumen V es del orden de los 100 cm.^{3}, pudiéndose apreciar $^1/_2$ cm.^{3}; luego

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0{,}5}{100} = \frac{5}{1000}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{5}{1000} + \frac{5}{1000} = \frac{1}{100}$$

El error relativo máximo es 1 por 100.

2.º *Crioscopia y ebulloscopia.*

La fórmula es

$$M = K \frac{C}{\Delta T}$$

luego

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T}$$

Despreciando el error correspondiente a la concentración y suponiendo un error del 1 por 100 en la constante, se tendrá

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{100} + \frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T}.$$

Si las lecturas para obtener ΔT son T' y T, resulta

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\Delta(T'-T)}{T'-T} = \frac{2\Delta T}{T'-T}.$$

Si $T'-T=1^{\circ}$ y se aprecia $\frac{1}{50}$ de grado

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2\times\frac{1}{50}}{1} = \frac{4}{100}$$

y

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{100} + \frac{4}{100} = \frac{5}{100}.$$

El error relativo máximo es 5 por 100.

54. *Si en vez de calcular el volumen a 0° y 760 mm. de un gas por la fórmula*

$$v_0 = \frac{p_t\, v_t}{760\,(1+\alpha\, t)}$$

aplicamos la fórmula

$$v_0 = \frac{p_t\, v_t}{760}\,(1-\alpha\, t),$$

hallar el límite superior del error cometido, siendo t *igual a 15° y* $\alpha = \frac{1}{273}$.

§ 4. Regla de Cálculo.

55. *Determinar el porcentaje de Ba en una sal de Ba tal, que* a *g. de la sal precipitan* p *g. de* $BnSO_4$.

SOLUCIÓN.—Tendremos, de acuerdo con la ley de las proporciones definidas,

$$\frac{p'}{p} = \frac{[Ba]}{[BaSO_4]},$$

donde p' es el peso del Ba contenido en la sal. Indicando con x el porcentaje

$$\frac{x}{100} = \frac{p'}{a}.$$

Eliminando p'

$$x = \frac{100\,p\,[Ba]}{a\,[BaSO_4]}.$$

Por ejemplo, si $a = 6{,}3$ g. y $p = 4{,}15$ g. se obtiene con la regla de cálculo para químicos, especial para esta clase de operaciones

$$x = 39{,}8 \text{ por } 100.$$

56. *¿Qué porcentaje de Cl tiene una sustancia tal, que 5,32 g. de ella precipitan 6,23 g. de ClAg?*

SOLUCIÓN. 28,9 por 100.

57. *Determinar el porcentaje de NaOH que contiene una sosa comercial, sabiendo que si se disuelven* p *gramos de sosa en 1.000 cm³ de agua,* v *cm³ de la solución necesitan* a *cm³ de HCl* $\frac{N}{10}$ *para neutralizarse.*

SOLUCIÓN.—La sosa contenida en v cm³ de solución es

$$p' = pv.10^{-3}.$$

Teniendo en cuenta que 1 litro de HCl $\frac{N}{10}$ neutraliza $\frac{[NaOH]}{10}$ tendremos que el NaOH neutralizado por a cm³ de HCl $\frac{N}{10}$ será

$$p'' = a\,[NaOH]\,10^{-4}.$$

Indicando con x el porcentaje

$$\frac{x}{100} = \frac{p''}{p'} = \frac{10^{-4}\,a\,[NaOH]}{10^{-3}\,pv},$$

$$x = \frac{10\,a\,[NaOH]}{pv}.$$

Por ejemplo, si $p = 4{,}66$ g., $v = 25$ cm³ y a $= 28{,}7$ cm³ siendo $[NaOH] = 40{,}01$, se obtiene

$$x = 98{,}6 \text{ por } 100.$$

58. *¿Qué porcentaje de Na_2CO_3 puro tiene un Na_2CO_3 comercial, tal que 0,2 gr. necesitan 10 cm.³ de HCl* $\frac{N}{5}$ *para neutralizarse?*

SOLUCIÓN. 53 por 100.

59. *Determinar el porcentaje de* $(Cl_2Sn + 2\,H_2O)$ *en una sal comercial sabiendo que 25 cm.³ de una solución de 1 gr. de la sal en 250 cm.³, necesitaron 8,3 cm.³ de una solución de* $NO_3Ag\ \frac{N}{10}$ *para transformar el Cl en AgCl.*

SOLUCIÓN. 92,6 por 100.

60. *Partiendo de 0,38 gr. de una sustancia orgánica nitrogenada, obtenemos, por el método de Dumas, 28,4 cm.³ de N recogidos sobre* H_2O*, a la temperatura de 22° C. y presión de 770 mm. Calcular el porcentaje de N en la sustancia.*

SOLUCIÓN.—Si indicamos con a el peso de la sustancia y con P el del N, el porcentaje x será

$$x = \frac{100\,P}{a}$$

y por la función de estado $p\,V = \frac{P}{m}\,R\,T$,

$$P = \frac{p\,V\,m}{R\,T} = \frac{p\,V\,m\,T_0}{p_0\,V_0\,T} = \frac{p\,V\,d_0\,T_0}{p_0\,T}$$

luego

$$x = \frac{100\,p\,V}{T\,a}\ \frac{d_0\,T_0}{p_0}$$

siendo:

$$T_0 = 273$$
$$p_0 = 760$$

y d_0 la densidad normal del N e igual a 1,2507 gr. por litro.

La regla de cálculo para químicos tiene indicado con el trazo N el valor $\frac{d_0 T_0}{p_0}$; luego, calculando con esa regla

$$x = \frac{100\, p\, V\, |N|}{a\, T}.$$

La presión p es la presión atmosférica disminuída de la tensión f de vapor de agua correspondiente a la temperatura T. Sustituyendo valores, tenemos

$$T = 273 + 22 = 295 \qquad f = 19{,}8 \text{ mm.}$$

$$p = 770 - 19{,}8 = 750{,}2 \text{ mm.}$$

$$x = \frac{100 \times 750{,}2 \times 0{,}0284 \times |N|}{295 \times 0{,}38}$$

$$x = 8{,}56 \text{ por } 100.$$

61. *¿Cuántos kilogramos de NaCl y litros de una solución de H_2SO_4 de densidad 1,83 (93 por 100 de H_2SO_4) son necesarios para obtener 100 litros de una solución de HCl de densidad 1,149 (30 por 100 de HCl)?*

SOLUCIÓN.—El peso de HCl a obtener, será

$$P = 100 \times 1{,}149 \times 0{,}3 = 34{,}47 \text{ kg.}$$

De acuerdo a la reacción

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO$$

el peso P_1 de NaCl y P_2 de H_2SO_4 necesario, será

$$P_1 = 34{,}47 \frac{[NaCl]}{[HCl]}$$

$$P_2 = 34{,}47 \frac{[H_2SO_4]}{[HCl]}$$

Efectuando las operaciones con la regla de cálculo para químicos que opera directamente con los pesos moleculares, se obtiene

$$P_1 = 55{,}3 \text{ kg.}$$

$$P_2 = 92{,}6 \text{ kg.}$$

que corresponden a

$$\frac{92{,}6}{1{,}83 \times 0{,}93} = 54{,}4 \text{ l. de solución de } H_2SO_4$$

62. *Para obtener 100 l. de solución amoniacal de 0,92 de densidad (21 por 100 de NH_3), ¿cuántos Kg. de NH_4Cl y $Ca(OH)_2$ son necesarios?*

SOLUCIÓN. 60,8 Kg. de NH_4Cl
42 Kg. de $Ca(OH)_2$

63. *¿Qué cantidad de Zn_2 y de solución de HCl de densidad 1,123 (25 por 100 de HCl) se necesitan para obtener el H_2 destinado a llenar un gasómetro de 0,40 m. de radio y 2 m. de altura?*

SOLUCIÓN 2,92 Kg. de Zn_2
11,67 l. de solución de HCl

64. *¿Qué cantidad de solución amoniacal de 12 por 100 en peso de NH_3 se obtiene con 500 g. de NH_4Cl? Determinar la cantidad de CaO y H_2O necesaria para obtener ese volumen.*

SOLUCIÓN.—De la reacción

$$2\,NH_4Cl + CaO = 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

se deducen los pesos P_1, P_2 y P_3 de CaO, NH_3 y H_2O que intervienen en la reacción

$$P_1 = 500\,\frac{[CaO]}{2\,[NH_4Cl]} = 262 \text{ g. de CaO}$$

$$P_2 = 500\,\frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]} = 159{,}2 \text{ g. de } NH_3$$

$$P_3 = 500\,\frac{[H_2O]}{2\,[NH_4Cl]} = 84{,}2 \text{ g. de } H_2O$$

El peso de la solución amoniacal será

$$P'_2 = \frac{159{,}2}{0{,}12} = 1326{,}7 \text{ g.}$$

que contiene

$$1326{,}7 - 159{,}2 = 1167{,}5 \text{ g.}$$

de H_2O, de los cuales se han formado 84,2 en la reacción luego el H_2O necesario será

$$1167{,}5 - 84{,}2 = 1083{,}3 \text{ g.}$$

65. *Hallar el volumen a 15° y 700 mm. de un gas que ocupa a 0° y 760 mm. el volumen de 5 litros.*

SOLUCIÓN.—Basta aplicar la fórmula

$$p_t\, v_t = p_0\, v_0 (1 + \alpha\, t) \quad \text{en que} \quad \alpha = \frac{1}{273}$$

despejando v_t

$$v_t = \frac{p_0\, v_0 (1 + \alpha\, t)}{p_t}.$$

66. *Hallar el volumen que ocupará a 15° y 700 mm. un gas que a 13° y 740 mm. tiene el volumen de 3,153 cm³.*

SOLUCIÓN.—Se halla primero el volumen a 0° y 760 mm. y luego se halla el volumen a 15° y 700 mm., o se aplica directamente la función de estado

$$\frac{p\, v}{T} = \frac{p_1\, v_1}{T_1}.$$

67. *Un globo, supuesto esférico, de 4 m. de radio, quiere llenarse con H_2. Determinar el peso de Fe_2 y el volumen de una solución de HCl de densidad 1,149 (30 por 100 de HCl) que se necesitan para obtener el H_2 necesario.*

SOLUCIÓN.—La reacción es

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2.$$

Indicando con V el volumen de H_2 necesario, tendremos

$$\frac{V}{22{,}412} = \frac{x}{[Fe_2]} = \frac{y}{2\,[HCl]}$$

siendo x e y los pesos de Fe_2 y HCl, respectivamente

Sustituyendo valores

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}.\pi.4^3 = 268 \text{ m}^3$$

$$x = \frac{55{,}85 \times 268}{22{,}412} = 667 \text{ Kg. de } Fe_2$$

$$y = \frac{2 \times 36{,}5 \times 268}{22{,}412} = 870 \text{ Kg. de HCl}$$

que corresponden a

$$\frac{870}{1{,}149 \times 0{,}3} = 2525 \text{ l. de solución de HCl.}$$

68. *Determinar el peso* P *de Cu depositado en el electrodo al paso de una corriente de intensidad 3,25 amp. durante el tiempo* t *de 48 segundos por una solución de* $CuSO_4$.

SOLUCIÓN.—De acuerdo a las leyes de Faraday el peso P es proporcional a la cantidad de electricidad $I\,t$, al peso atómico m de la sustancia e inversamente proporcional a la valencia v; luego

$$P = \frac{C\,m\,I\,t}{v}$$

donde C es una constante que depende de las unidades adoptadas.

Para Ampère-segundo y P en gr. $C = \frac{1}{96600}$; para Ampère-hora $C = \frac{1}{26{,}8}$.

Para cada sustancia la constante $\frac{C\,m}{v} = e$ es el equivalente electroquímico.

El peso del Cu ($m = 63{,}57$) depositado en el catodo al paso de una corriente de 3,25 Amp. durante 48 segundos por una solución de $CuSO_4$ ($v = 2$), será

$$P = \frac{63{,}57}{2 \times 96600} 3{,}25 \times 48$$

$$P = 0{,}0003295 \times 156 = 0{,}0574 \text{ gr.}$$

El valor de $e = 0{,}0003295$ podrá tomarse directamente de las tablas.

Operando con la regla de cálculo para químicos que tiene indicados los pesos atómicos y moleculares y con trazos F, 2 F y 3 F los valores de 26,8, 2×26,8 y 3×26,8, tendríamos más rápidamente

$$P = \frac{[Cu]}{[2\,F]} \frac{3{,}25 \times 48}{3600} = 0{,}0574 \text{ gr.}$$

69. *¿Qué intensidad tiene una corriente que en 2 h. 50 m. ha depositado en el catodo 85 mg. de Ag?*

SOLUCIÓN. $I = 0{,}00746$ Amp.

70. *¿Qué cantidad de H_2O hay que someter a la electrolisis para obtener el H_2 necesario para llenar un Zeppelín de 12000 m^3 de capacidad?*

¿Cuánto O_2 se obtiene?

SOLUCIÓN. 9610 kg. de H_2O

6000 m^3 de O_2

71. *Un kg. de gas que ocupa un volumen de* v_1 *m³ a la presión de* p_1 *atm., sufre una compresión de ley* $p v^n = C$ *hasta reducir su volumen a* v_2. *Calcular la variación de la presión y de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—Se calcula previamente la constante C por la expresión

$$C = p_1 v_1^n$$

luego los valores de p, por

$$p = \frac{p_1 v_1^n}{v^n}$$

y los de T, por

$$T = \frac{p v}{R}$$

adoptando para R la constante de los gases referida a 1 kg. de gas-atm. m³. El cálculo puede efectuarse con logaritmos o con regla de cálculo, y especialmente con las que poseen la escala de los logaritmos en la parte anterior de la regla.

Supongamos $n = 1{,}1$; $p_1 = 0{,}8$ atm.; $v_1 = 1{,}5$ m³

$$R = 32{,}4 \times 10^{-4}, \qquad v_2 = 0{,}6 \text{ m}^3.$$

Leemos el $\log v_1 = 0{,}176$, le agregamos mentalmente la décima parte y sobre el nuevo logaritmo 0,194 colocamos el p_1 de la escala de los números de la reglilla invertida. Manteniendo la reglilla fija en esta posición y efectuando la misma operación para cada valor de v, obtenemos en la reglilla los valores correspondientes de p.

Así obtuvimos

v	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6
p	0,8	0,865	0,94	1,022	1,126	1,25	1,405	1,61	1,856	2,2
T	370°	373°	377°	380°	383°	387°	391°	397°	402°	408°

72. *Calcular, con la regla de cálculo, el descenso de temperatura que sufre el aire a 35° en una expansión adiabática de 3,5 atm. a 1 atm.*

SOLUCIÓN. $\Delta T = 215{,}6$.

73. *Calcular la relación entre la presión inicial* p_1 *y final* p_2 *de un gas que aumenta 10 veces su volumen según una evolución* $pv^n = C$ *para* $n = 1$ *(isotérmica);* $n = 1{,}1$, $n = 1{,}2$, $n = 1{,}3$ *y* $n = 1{,}4$ *(adiabática).*

SOLUCIÓN.

$$\frac{p_1}{p_2} = 10;\quad 12{,}59;\quad 15{,}85;\quad 19{,}5;\quad 25{,}12.$$

74. *Calcular el volumen reducido* φ *de un gas real conociendo la temperatura reducida* $\theta = 0{,}73$ *y la presión reducida* $\pi = 0{,}846$.

SOLUCIÓN.—La ecuación de los estados correspondientes ordenada respecto a φ es

$$3\pi\varphi^3 - (8\theta + \pi)\varphi^2 + 9\varphi - 3 = 0.$$

Sustituyendo valores,

$$2{,}538\,\varphi^3 - 6{,}686\,\varphi^2 + 9\,\varphi - 3 = 0.$$

Dividiendo, con la regla de cálculo, por el primer coeficiente

$$\varphi^3 - 2{,}63\,\varphi^2 + 3{,}55\,\varphi - 1{,}18 = 0, \qquad (1)$$

transformando

$$\varphi = x + 0{,}877$$

y efectuando todas las operaciones con regla de cálculo,

— 2,63	3,55	— 1,18
0,877	— 1,54	1,765
— 1,753	2,01	0,585
0,877	0,77	
— 0,876	1,24	

se llega a la ecuación reducida

$$x^3 + 1{,}24\,x + 0{,}585 = 0$$

con una sola raíz real negativa que, siempre con regla de cálculo, es

$$x = -0{,}414;$$

por lo tanto,

$$\varphi = -0{,}414 + 0{,}677$$

$$\varphi = 0{,}463$$

§ 5. M. c. d. y fracciones continuas.

75. *Admitiendo la antigua hipótesis de Proust de que toda la materia se compone de átomos de H, se observa que no existirían como existen los pesos atómicos fraccionarios (tomando como unidad H = 1), pero puede modificarse la hipótesis admitiendo que se compone la materia, no de átomos enteros de Hidrógeno, sino de partes alícuotas de él.*

Averiguar el máximo tamaño que tendrían estas partículas para poder formar parte de los átomos de H, O, N y S, dando para éstos, como pesos atómicos, los números 1,008; 16,000; 14,008 y 32,07.

SOLUCIÓN.—El problema se reduce a hallar el máximo común divisor de estos números.

76. *Para determinar el peso atómico del C, se ha calculado el porcentaje en peso de este elemento en cada uno de los siguientes compuestos: Cloroformo, acetileno, acetona y benceno, obteniendo los valores 10,05 por 100, 92,20 por 100, 62 por 100 y 92,22 por 100, respectivamente.*

SOLUCIÓN.—Como los pesos moleculares de esos compuestos son, respectivamente, 119,39: 26,03: 58,06 y 78,08, el

peso del *C* en cada molécula gramo es, respectivamente,

$$\frac{119{,}39 \times 10{,}05}{100} = 12$$

$$\frac{26{,}03 \times 92{,}20}{100} = 24$$

$$\frac{58{,}06 \times 62}{100} = 36$$

$$\frac{78{,}08 \times 92{,}22}{100} = 72$$

y el m. c. d. de estos cuatro números, que es 12, da el peso atómico del *C*.

77. *¿En qué relación simple (aproximada) deben combinarse MnO_2 y HCl para obtener cloro?*

SOLUCIÓN.—La reacción es

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2.$$

Desarrollando $\frac{[4\,HCl]}{[MnO_2]}$ en fracción continua, se obtiene como relación sencilla aproximada entre las cantidades de HCl y MnO_2 que entran en reacción $\frac{5}{3}$.

78. *¿En qué relación simple (aproximada) se pondrá el NaCl y H_2SO_4 para obtener HCl?*

¿Idem íd. $CaCO_3$ y HCl para obtener CO_2?

¿Idem íd. Kl y Cl_2 para obtener Iodo?

¿Idem íd. Cl_2Ba y Na_2SO para obtener $BaSO_4$?

79. *¿En qué relación simple (aproximada) deben combinarse Zn y H_2SO_4 para obtener H_2?*

¿Idem id. Fe y HCl para obtener H_2?

¿Idem id. $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 para obtener O_2?

¿Idem id. $KMnO_4$ y H_2SO_4 para obtener O_2?

80. *Determinar fracciones simples que expresen la razón de las longitudes de onda de las líneas del espectro del Hidrógeno correspondientes al Rojo, Verde, Azul y Violeta.*

SOLUCIÓN.—Esas longitudes de onda son, respectivamente,

$$\lambda_1 = 6563{,}04 . 10^{-8} \text{ cm.}$$
$$\lambda_2 = 4861{,}49 . 10^{-8} \text{ cm.}$$
$$\lambda_3 = 4340{,}66 . 10^{-8} \text{ cm.}$$
$$\lambda_4 = 4101{,}90 . 10^{-8} \text{ cm.}$$

Desarrollando en fracción continua

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{656304}{486149} = 1 + \cfrac{1}{2 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{5 + \cfrac{1}{1 + \ldots}}}}$$

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_3} = \frac{486149}{434066} = 1 + \cfrac{1}{8 + \cfrac{1}{2 + \cfrac{1}{1 + \ldots}}}$$

$$\frac{\lambda_3}{\lambda_4} = \frac{434066}{410190} = 1 + \cfrac{1}{17 + \cfrac{1}{5 + \cfrac{1}{1 + \cfrac{1}{1 + \ldots}}}}$$

Deteniendo aquí el desarrollo, obtenemos

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \backsim \frac{27}{20} \quad \frac{\lambda_2}{\lambda_3} \backsim \frac{28}{25} \quad \frac{\lambda_3}{\lambda_4} \backsim \frac{200}{189}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \frac{1}{\lambda_3} : \frac{1}{\lambda_4} = 1 : \frac{27}{20} : \frac{189}{125} : \frac{8}{5} =$$

$$\frac{5}{36} : \frac{12}{64} : \frac{21}{100} : \frac{32}{144} =$$

$$\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) : \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16}\right) : \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25}\right) : \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{36}\right)$$

y, por lo tanto, los recíprocos de esas longitudes de onda pueden expresarse mediante la siguiente fórmula general de Bälmer

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \quad (n = 3, 4, 5, 6)$$

donde R es la constante de Rydberg.

§ 6. Gráficas lineales.

81. *Representar gráficamente, por el método de las coordenadas, la ley de Gay-Lussac para los gases perfectos.*

SOLUCIÓN.—Esa ley expresa que a presión constante (o volumen constante) el volumen (o la presión) es proporcional al binomio de la dilatación o a la temperatura absoluta, es decir:

$$v = K(1 + \alpha t)$$

$$v = K' T$$

donde $\alpha = \frac{1}{273}$.

Si indicamos con v_0 el volumen ocupado, a esa presión constante, por el gas a $t = 0^\circ$ C o $T = 273$, se tiene:

$$K = v_0 \qquad K' = \frac{v_0}{273}$$

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

$$v = \frac{v_0}{273} T.$$

Si se adoptan coordenadas cartesianas ortogónales y se miden sobre las abscisas las temperaturas con módulo m_1, y sobre las ordenadas los volúmenes con módulo m_2, las gráficas de las ecuaciones anteriores tienen por ecuación:

$$y = v_0 m_2 \left(1 + \frac{\alpha x}{m_1}\right)$$

o

$$y = \frac{v_0}{273} \frac{m_2}{m_1} x,$$

que representan rectas de igual coeficiente angular $\frac{v_0 m_2}{273 m_1}$.

De la relación $T = t + \frac{1}{\alpha}$ se deduce que se puede pasar del sistema $v\,t$ al sistema $v\,T$ trasladando el eje de los volúmenes de la cantidad $-\frac{1}{\alpha} = -273$.

Para 1 Kg de aire $v_0 = 0{,}7724$ m³, y tomando $m_1 = \frac{1 \text{ cm}}{40^\circ}$ y $m_2 = \frac{5 \text{ cm}}{1 \text{ m}^3}$ se obtienen las ecuaciones

$$y = 3{,}862\,(1 + 0{,}147\,x)$$
$$y = 0{,}573\,x,$$

que representan la misma recta referida a los sistemas $v\,t$ y $v\,T$.

La parte de recta que tiene interpretación física, es la la parte situada en el semiplano $v > 0$.

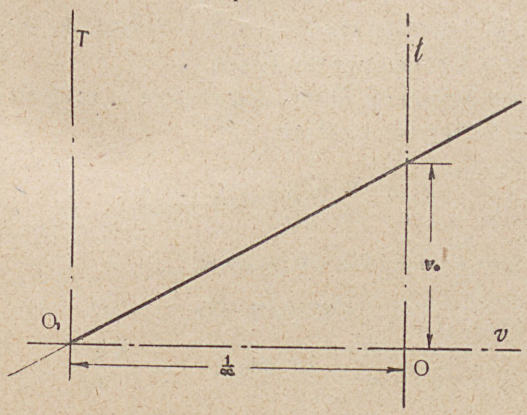

Fig. 1

82. *Representar gráficamente la variación de la presión respecto de la temperatura a volumen constante de la mol. Kg. de un gas perfecto.*

83. *El coeficiente de solubilidad α de un gas en un líquido a la temperatura t°, viene definido por el volumen de gas a 0° y 760 mm. absorbido por 1 cm³ del líquido a esa temperatura.*

Partiendo de la ley de Henry, que dice que la concentración del gas disuelto es proporcional a la presión del gas no disuelto, hallar su expresión en función de la presión y la representación gráfica de esta función.

SOLUCIÓN.—De la ley de Henry se deduce:

$$\frac{Q}{V} = KP,$$

siendo Q el peso del gas disuelto, P la presión del gas no disuelto y V el volumen del líquido.

Por la función de estado, deduciremos el volumen que ocupan los Q gramos a P mm. y $t°$

$$Pv = \frac{Q}{m} RT \qquad Q = K'Pv,$$

luego igualando los dos valores de Q

$$VKP = K'Pv$$

$$\alpha = \frac{v}{V} = \frac{K}{K'} = k, \quad \text{donde} \quad k = \frac{KRT}{m},$$

luego α es constante a cualquier presión.

Si tomamos sobre los ejes coordenados rectangulares los valores de α y P, tendremos como representación gráfica una recta paralela al eje de las p y que corta al de las α en el punto (O, k).

84. *Representar gráficamente la variación del coeficiente de solubilidad* S *de las sales* $BaCl_2$, KCl, K_2SO_4, KBr, KI *en el agua, en función de la temperatura* t.

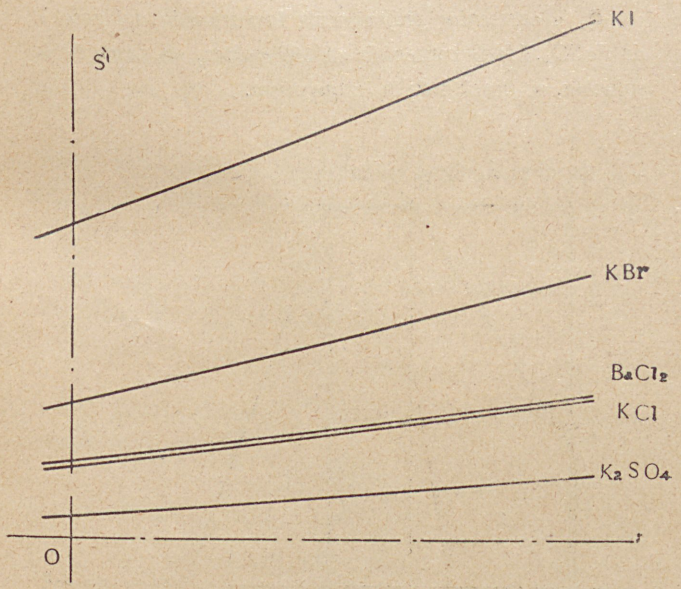

Fig. 2.

SOLUCIÓN.—Los coeficientes de solubilidad están dados

por las fórmulas

$BaCl_2$	$S = 30{,}62 + 0{,}2711\,t$
KCl	$S = 28{,}5 + 0{,}29\,t$
K_2SO_4	$S = 8{,}36 + 0{,}1741\,t$
KBr	$S = 54{,}43 + 0{,}5128\,t$
KI	$S = 126{,}23 + 0{,}8088\,t$

Como son de la forma $y = a + b\,t$, representan en coordenadas cartesianas rectas de ordenada al origen igual a a y de coeficiente angular b.

5. *Representar gráficamente la variación del peso* P *de* $FeSO_4.7\,H_2O$ *contenido en 100 partes, en peso, de la solución, en función de la temperatura.*

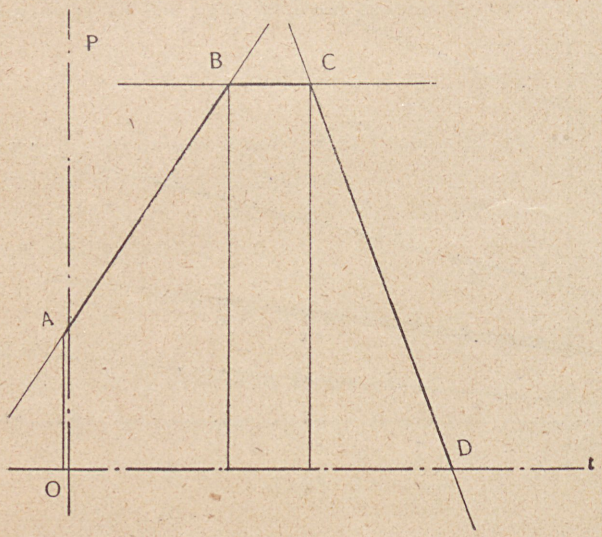

Fig. 3.

SOLUCIÓN.—Esa variación está expresada por las fórmulas

$$P = 13{,}5 + 0{,}3784\ (t + 2) \qquad (-2 \leq t \leq 65)$$
$$P = 38{,}8 \qquad (65 \leq t \leq 98)$$
$$P = 38{,}8 - 0{,}6685\ (t - 98) \qquad (98 \leq t \leq 156)$$

La gráfica de esa variación es la poligonal $ABCD$ constituídas por segmentos de rectas de ecuación

$$y = 14{,}2568 + 0{,}3784\ x$$
$$y = 38{,}8$$
$$y = 705{,}313 - 0{,}6685\ t$$

El punto D está sobre el eje de las abscisas, es decir, para $t = 156$, $P = 0$.

86. *Representar gráficamente las variaciones de los calores de evaporación del vapor de agua en función de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—El calor total λ del vapor saturado a t° C. está dado por la fórmula empírica

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\ t. \qquad (1)$$

Este calor se compone del calor del líquido q, dado aproximadamente por

$$q = 1{,}013\ t,$$

y el calor de evaporación r dado por

$$r = 606{,}5 - 0{,}708\ t. \qquad (2)$$

A su vez, r se compone del calor de evaporación interno ρ

$$\rho = 575{,}4 - 0{,}791\ \mathrm{t}$$

y el calor de evaporación externo ψ

$$\psi = 31{,}1 + 0{,}083\, t. \qquad (3)$$

Representando las tres rectas de ecuación 1, 2, 3 en el sistema $t\,Q$, tendremos que las ordenadas de esas rectas, para un determinado valor de t, miden λ, r y ψ, y los dos segmentos interceptados por las tres rectas miden q y ρ.

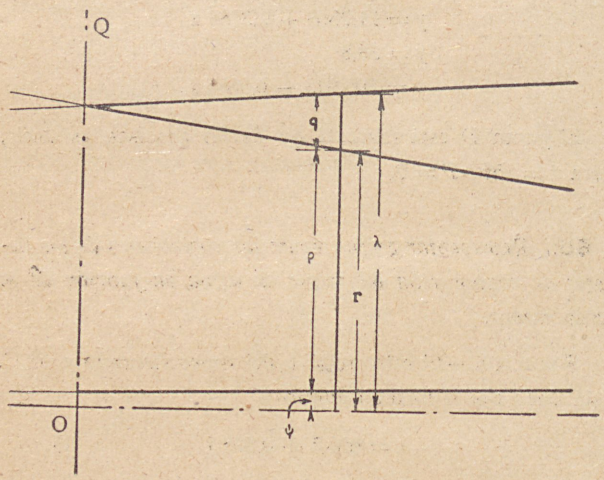

Fig. 4.

87. *Representar gráficamente en el plano $\pi\,\theta$ las líneas de volumen reducido φ constante.*

SOLUCIÓN.—Escrita la ecuación de los estados correspondientes

$$\pi = \frac{8}{3\varphi - 1}\,\theta - \frac{3}{\varphi^2},$$

vemos que esas líneas son rectas de coeficiente angular $\frac{8}{3\varphi - 1}$ y ordenada al origen $\frac{-3}{\varphi^2}$. En la figura dibujamos varias de esas líneas. Dibujando un número suficiente de ellas y agregando las rectas paralelas a los ejes y representativas de las líneas de presión reducida π constante y temperatura reducida θ constante, se obtiene un ábaco cartesiano de la ecuación de los estudios correspondientes.

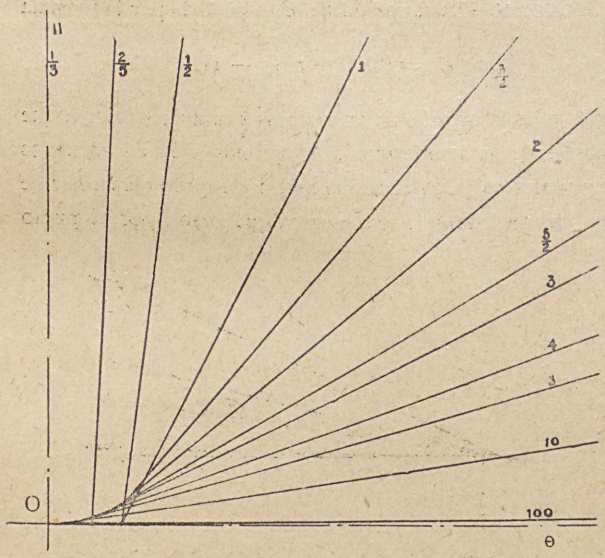

Fig. 5.

88. *Representar gráficamente, en el plano* pT, *las líneas de igual volumen del* CO_2, *supuesto gas real que obedece a la ecuación de Van der Waals.*

SOLUCIÓN.—Hay que representar las rectas de ecuación

$$p = \frac{R}{v - b} T - \frac{a}{v^2}.$$

89. *Representar gráficamente la variación del calor específico a volumen constante* C_v *del aire en función de la presión y de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—La variación de C_v está dada por la fórmula

$$C_v = 0{,}169 + m\,(p - 1),$$

donde p es la presión en atmósferas y m un coeficiente que depende de la temperatura. Adoptando ejes coordenados ortogonales $p\,C_v$, la ecuación anterior representa un haz de rectas de coeficiente angular m y que pasan por el punto

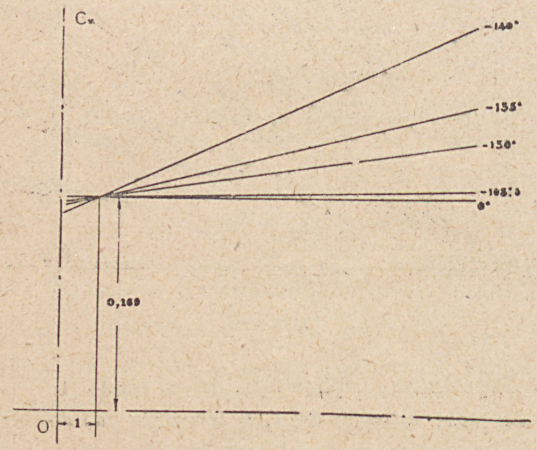

Fig. 6.

(1 0,169). En el gráfico adjunto están representadas las correspondientes a las temperaturas

0° C	$m =$	8.10^{-5}
—103°,5 C	$m =$	56.10^{-5}
—130° C	$m =$	$432\ 10^{-5}$
—135° C	$m =$	722.10^{-5}
—140° C	$m =$	$1350\ 10^{-5}$

90. *Representar gráficamente la relación entre los pesos de O_2, Cl_2 y N_2, que se combinan con una cantidad* p *de H_2.*

SOLUCIÓN.—El peso del H_2 combinado con x gr. de O_2,

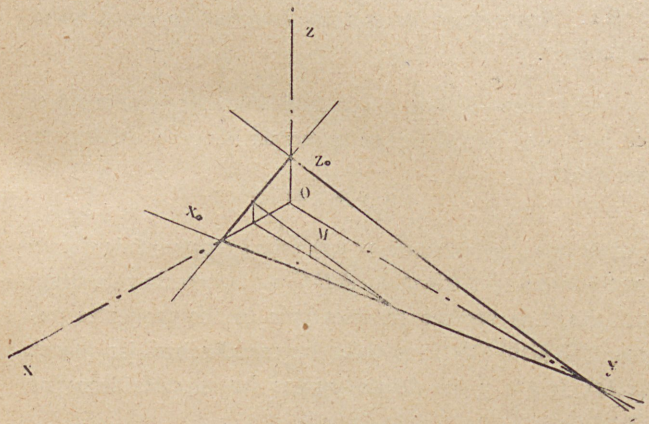

Fig. 7.

y de Cl_2 y z de N_2, será, respectivamente:

$$\frac{2\,|H|}{|O|}\,x;\quad \frac{|H|}{|Cl|}\,y;\quad \frac{3\,|H|}{|N|}\,z,$$

luego se tendrá:

$$\frac{2\,|H|}{|O|}\,x + \frac{|H|}{|Cl|}\,y + \frac{3\,|H|}{|N|}\,z = p$$

$$\frac{x}{8} + \frac{y}{35{,}46} + \frac{z}{4{,}67} = p$$

ecuación que representa en un sistema de coordenadas ortogonales en el espacio, un plano cuyas coordenadas al origen son: $x_0 = 8\,p$; $y_0 = 35{,}46\,p$, y $z_0 = 4{,}67\,p$. De los puntos del plano, sólo tienen interpretación física los situados en el octante positivo.

91. *Representar las mezclas ternarias en coordenadas trilineales.*

SOLUCIÓN.—Si con x, y, z indicamos los componentes, en peso, que intervienen en la mezcla de peso unitario, se verificará

$$x + y + z = 1;$$

por lo tanto, cada mezcla $(x\,y\,z)$ estará representada por un punto interior al triángulo $A\,B\,C$ de referencia y de altura unitaria. Los vértices representarán los componentes puros (100) (010) (001), los lados las mezclas binarias $(0\,y\,z)$, $(x\,0\,z)$, $(x\,y\,0)$ y los demás puntos las mezclas ternarias $(x\,y\,z)$.

Por ejemplo, si se tratara de una aleación de Pb, Sn, Bi, el punto A representaría al Pb puro, el B al Sn y el C al Bi; sobre AB estarían los puntos representativos de la aleación Pb — Sn, sobre AC los de las aleaciones Pb — Bi y sobre BC

los de las Sn — Bi. Así los puntos medios *P, M, N* representan aleaciones binarias en las que ambos metales entran en partes iguales; los puntos interiores representarían aleaciones en las que estarían representados los tres metales. Por ejemplo, el centro de gravedad *G* representaría la aleación en la cual los tres metales están en partes iguales. Las aleaciones en las cuales dos metales entraran en proporción cons-

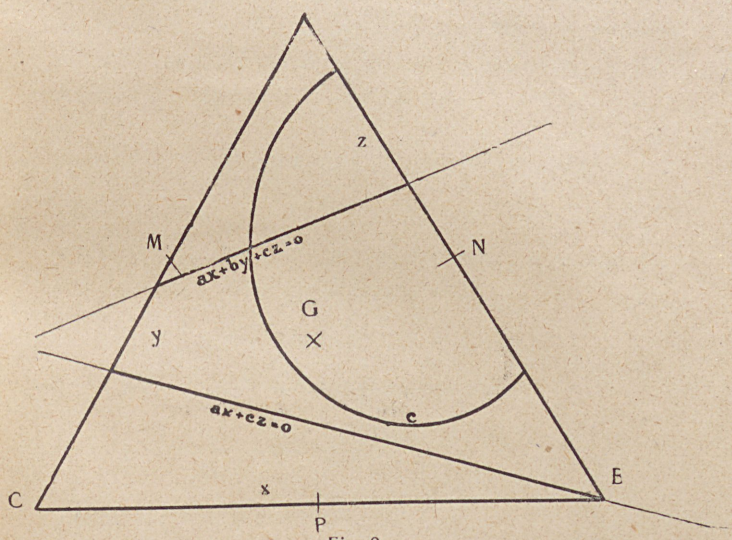

Fig. 8.

tante, estarían representadas por puntos de las rectas que salen de los vértices y, en general, verificándose una relación lineal entre los componentes *x, y, z,* los puntos están sobre rectas.

Los puntos representativos de las aleaciones de igual punto de fusión estarían sobre curvas *c* (curvas isotérmicas).

Si se adopta una nueva variable, por ejemplo la temperatura de fusión de una aleación, se acostumbra representarla como cota del punto representativo de la aleación, obteniéndose, como lugar geométrico, la superficie de fusibilidad de las aleaciones ternarias.

§ 7. Sistemas de ecuaciones lineales con dos incógnitas.

92. *Determinar la composición centesimal de una mezcla de oxalato neutro de potasio y de acetato de potasio sabiendo que 17,58 gr. de la mezcla calcinados con H_2SO_4 dejan un residuo sólido de 18,27 gr.*

SOLUCIÓN.—Si con x e y indicamos los porcentajes

$$x + y = 100, \qquad (1)$$

tendremos que los pesos p y p' de oxalato y acetato que contienen los 17,58 gr. de la mezcla serán

$$p = 0{,}1758\, x \qquad p' = 0{,}1758\, y.$$

El K_2SO_4 producido por el oxalato será

$$p\,\frac{[SO_4K_2]}{[C_2O_4K_2]} = \frac{0{,}1758\, x\, [SO_4K_2]}{[C_2O_4K_2]},$$

y el producido por el acetato

$$p'\,\frac{[SO_4K_2]}{2\,[C_2H_3O_2K]} = \frac{0{,}1758\, y\, [SO_4K_2]}{2\,[C_2H_3O_2K]},$$

y se tendrá entonces

$$\frac{0{,}1758\, x\, [SO_4K_2]}{[C_2O_4K_2]} + \frac{0{,}1758\, y\, [SO_4K_2]}{2\,[C_2H_3O_2K]} = 18{,}27 \text{ gr.} \qquad (2)$$

Sustituyendo valores en la (2)

$$[SO_4K_2] = 174{,}26$$
$$[C_2O_4K_2] = 166{,}21$$
$$[C_2H_3O_2K] = 98{,}13$$

$$1{,}056\,x + 0{,}895\,y = 105{,}4.$$

Resolviendo el sistema

$$x + y = 100$$
$$1{,}056\,x + 0{,}895\,y = 105{,}4$$
$$x = 98{,}9 \text{ por } 100$$
$$y = 1{,}1 \text{ por } 100.$$

93. *Una mezcla de cloruros de sodio y potasio que pesa* a *gr., tratada con* $AgNO_3$, *precipita* p *gr. de* $AgCl$. *Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN.—Llamando x e y a los pesos de $NaCl$ y KCl

$$x + y = a.$$

El precipitado de $AgCl$ correspondiente al $NaCl$, será $m\,x$, siendo

$$m = \frac{[AgCl]}{[NaCl]} = \frac{143{,}34}{58{,}46} = 2{,}4519,$$

y el que corresponde al KCl, $n\,y$, siendo

$$n = \frac{[AgCl]}{[KCl]} = \frac{143{,}34}{74{,}56} = 1{,}9225,$$

luego $$m\,x + n\,y = p$$

$$x = \frac{p - a\,n}{m - n} = \frac{p}{m - n} - a\,\frac{n}{m - n}$$

$$y = \frac{a\,m - p}{m\,n} = a\,\frac{m}{m - n} - p\,\frac{1}{m - n}$$

Sustituyendo se tiene

$$x = 1{,}8839\,p - 3{,}6314\,a$$

$$y = 4{,}6314\,a - 1{,}8889\,p.$$

Los porcentajes de cada sal estarán dados por

$$X = \frac{100\,x}{a} \qquad Y = \frac{100\,y}{a}\,.$$

94. *Resolver, por el método de las coordenadas, el problema del análisis indirecto de una mezcla de cloruros alcalinos.*

SOLUCIÓN.—Las ecuaciones que resuelven el sistema, son

$$x + y = a \qquad (1)$$

$$2{,}4519\,x + 1{,}9225\,y = p \qquad (2)$$

donde a y p son cantidades conocidas.

Adoptando un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales $x\,y$, las ecuaciones anteriores representan rectas cuyo punto de intersección M tiene por coordenadas los valores x e y que satisfacen el sistema. Los porcentajes X e Y se

obtendrán como coordenadas del punto M' de intersección de la recta OM con la recta de ecuación $X + Y = 100$.

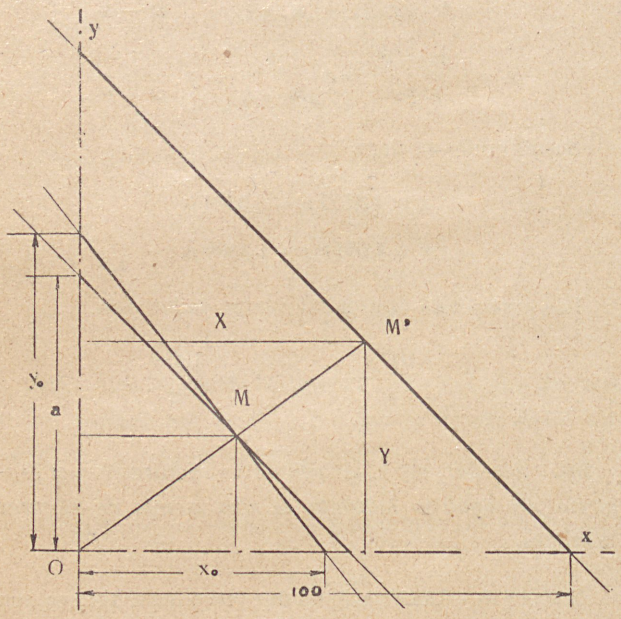

Fig. 9.

95. *Una mezcla de cloruros de sodio y de potasio pesa 0,71 gr.; transformada en sulfatos por la acción del H_2SO_4, éstos pesan 0,81 gr. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}424$ gr. de NaCl

$y = 0{,}286$ gr. de KCl

96. *Una mezcla de AgCl y AgI pesa 0,832 gr.; sometida a una corriente de Cl, produce 0,617 gr. de AgCl. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}552$ de AgI

$y = 0{,}280$ de AgCl

97. *Una mezcla de AgCl y AgBr pesa 0,363 gr.; sometida a una corriente de Cl, produce 0,297 gr. de AgCl. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}084$ gr. de AgCl

$y = 0{,}279$ gr. de BrAg

98. *Una mezcla de AgBr y AgI pesa 0,333 gr.; sometida a una corriente de Cl, produce 0,232 gr. de AgCl. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}145$ gr. de AgI

$y = 0{,}188$ gr. de AgBr

99. *Diez gr. de una aleación de Ag y Cu se tratan con un exceso de H_2SO_4, recogiéndose los gases sobre una solución de sosa que aumenta 4,3 gr. de peso. Determinar la composición de la aleación.*

SOLUCIÓN. 8,1 de Ag

1,9 de Cu

100. *0,967 gr. de una mezcla de ácido acético y anhí-*

drido acético se transforman en 1,091 gr. de ácido acético. Determinar la composición de la mezcla.

SOLUCIÓN.

$x = 0{,}706$ gr. de anhídrido.

$y = 0{,}261$ gr. de ácido.

101. *Una mezcla de Na_2SO_4 y K_2SO_4 pesa 4,58 gr. Determinar su composición centesimal sabiendo que precipitan 6,99 gr. de SO_4Ba.*

SOLUCIÓN. 62 por 100 de Na_2O_4

38 por 100 de K_2SO_4

102. *Una mezcla de cloruros de litio y de potasio que pesa 0,453 gr., contiene 0,351 gr. de cloro. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}077$ gr. de KCl

$y = 0{,}376$ gr. de LiCl

103. *Una mezcla de cloruros de litio y de sodio que pesa 0,254 gr., contiene 0,158 gr. de Cl. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 0{,}237$ gr. de NaCl

$y = 0{,}017$ gr. de LiCl

104. *Para dosificar una mezcla de 18,6 cm³ de volumen compuesta de NO y N_2O, se la hizo pasar por un capilar de platino al rojo con un exceso de hidrógeno, notándose*

una contracción de 24,3 cm³. Determinar la composición de la mezcla.

SOLUCIÓN.—Las reacciones que se verifican son

$$\underset{2\text{ vol.}}{2\,NO} + \underset{2\text{ vol}}{2\,H_2} = \underset{0\text{ vol.}}{2\,H_2O} + \underset{1\text{ vol.}}{N_2}$$

$$\underset{1\text{ vol.}}{N_2O} + \underset{1\text{ vol.}}{H_2} = \underset{0\text{ vol}}{H_2O} + \underset{1\text{ vol}}{N_2}$$

De donde, llamando V al volumen total, C a la contracción, x al volumen de N_2O e y al de NO.

$$\left.\begin{array}{l} x + y = V \\ x + \frac{3}{2}y = C \end{array}\right\} \quad \text{de donde} \quad \left\{\begin{array}{l} x = 7{,}2\text{ cm}^3 \text{ de } N_2O \\ y = 11{,}4\text{ cm}^3 \text{ de NO} \end{array}\right.$$

105. *Para dosificar una mezcla de NO y N_2O se mezcló con exceso de CO y se hizo pasar esta nueva mezcla (de volumen conocido) por un capilar de Pt al rojo, observándose una contracción de 5,6 cm³ y una formación de 18,8 cm³ de CO_2. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN.—Las reacciones que se verifican son

$$N_2O + CO = CO_2 + N_2$$

$$2\,NO + 2\,CO = 2\,CO_2 + N_2$$

Llamando x al volumen de N_2O, y al de NO, C a la contracción y V al volumen de CO_2 producido

$$\frac{1}{2}y = C \qquad y = 2\,C = 11{,}2\text{ cm}^3$$

$$x + y = V \qquad x = V - y = 7{,}6\text{ cm}^3$$

106. *Para dosificar una mezcla de H_2 y CH_4 se utilizó un volumen de 20,9 cm³ de O_2. Después de la combustión se absorbió el CO_2 formado por potasa, notándose una contracción de 30 cm³ y un volumen de 5,2 cm³ de O_2 residual. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN. $x = 8{,}6$ cm³ de H_2

$y = 5{,}7$ cm³ de CH_4

107. *Determinar el peso* x *de ácido sulfúrico fumante de* a *por 100 de SO_3 libre que debe mezclarse con un peso y de ácido sulfúrico comercial de* c *por 100 de H_2SO_4 para obtener* P *gr. de un ácido sulfúrico fumante de* b *por 100 de SO_3 libre ($b < a$). Se supone que el ácido fumante no contiene SO_2.*

SOLUCIÓN.—Como el H_2O del ácido sulfúrico comercial se combina enteramente con SO_3 libre del ácido fumante, el SO_3 libre que contendrá la mezcla será:

$$\frac{Pb}{100} = \frac{ax}{100} - p,$$

donde

$$p = \frac{[SO_3]}{[H_2O]} \cdot \frac{100 - c}{100} y.$$

Indicando con

$$m = \frac{[SO_3]}{[H_2O]} = 4{,}44$$

se obtiene:

$$Pb = ax - m(100 - c)\, y.$$

Como

$$x + y = P,$$

se deduce fácilmente

$$x = \frac{b + 4{,}44\,(100 - c)}{a + 4{,}44\,(100 - c)}\,P$$

$$y = \frac{a - b}{a + 4{,}44\,(100 - c)}\,P$$

Por ejemplo, si $P = 100$ gr.; $b = 19$ por 100, $a = 25{,}5$ por 100 y $c = 98{,}2$ por 100:

$$x = \frac{2699{,}2}{33{,}492} = 80{,}59 \text{ gr.}$$

$$y = \frac{650}{33{,}492} = 19{,}41 \text{ gr.}$$

108. *¿Qué cantidad de dos soluciones de H_2SO_4 de porcentaje* p′ *y* p″ *hay que mezclar para obtener* M *kg. de solución de porcentaje* p?

SOLUCIÓN.—Si se indica con x e y las cantidades pedidas, se tiene

$$x + y = M \qquad (1)$$

$$x\,p' + y\,p'' = M\,p \qquad (2)$$

de donde

$$x = \frac{M\,(p - p'')}{p' - p''}$$

$$y = \frac{M\,(p' - p)}{p' - p''}$$

Por ejemplo, si se quieren obtener 250 kg. de solución

de 60 por 100 de H_2SO_4 partiendo de una solución muy pura (91 por 100) y de otra diluída (25 por 100), tendremos ue mezclar

$$x = \frac{250\,(91 - 60)}{91 - 25} = 117{,}5 \text{ kg.}$$

de la solución diluída, e

$$y = \frac{250\,(60 - 25)}{91 - 25} = 132{,}5 \text{ kg.}$$

de la pura.

El problema puede resolverse gráficamente, como todos los de mezclas binarias, por el gráfico adjunto que se comprende sin necesidad de explicación.

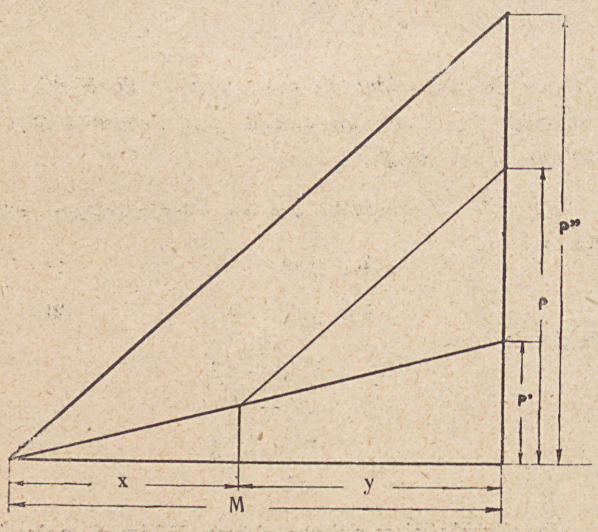

Fig. 10.

109. *¿Qué cantidad de una solución amoniacal de 25 por 100 de NH_3 hay que agregar a 180 kg. de solución amoniacal de 10,5 por 100 de NH_3 para obtener una solución de 15 por 100 de NH_3?*

SOLUCIÓN. 81 kg.

110. *45 gr. de una solución del 20 por 100 de NaCl se mezclan con 14 gr. de H_2O. ¿Qué porcentaje tendrá el NaCl en la nueva solución?*

SOLUCIÓN. 15,25 por 100.

111. *Para dosificar una disolución de ácido fosforoso (H_3PO_3) y ácido hipofosforoso (H_3PO_2), se parte de dos volúmenes iguales de la mezcla. Con la primera solución se obtienen* a *gr. de pirofosfato de magnesio, con la segunda* b *gr. de cloruro mercurioso. Determinar la composición de la mezcla.*

SOLUCIÓN.—Si se indica con x e y las cantidades de H_3PO_2 y H_3PO_3, respectivamente, el pirofosfato de magnesio debido al H_3PO_2, será $m\,x$, donde

$$m = \frac{[Mg_2P_2O_7]}{2\,[H_3PO_2]} = 1{,}68564,$$

el pirofosfato debido al H_3PO_3, será $n\,y$, donde

$$n = \frac{[Mg_2P_2O_3]}{2\,[H_3PO_3]} = 1{,}35699,$$

el cloruro mercurioso debido al H_3PO_2, será $p\,x$, donde

$$p = \frac{2\,[Hg_2Cl_2]}{[H_3PO_2]} = 14{,}2928$$

y el cloruro mercurioso debido al H_3PO_3, será $q\,y$, donde

$$q = \frac{[Hg_2Cl_2]}{[H_3PO_3]} = 5{,}75307$$

Se deduce

$$m\,x + n\,y = a$$

$$p\,x + q\,y = b$$

ecuaciones que resuelven el problema.

Resolviendo el sistema por determinantes

$$\Delta = \begin{vmatrix} m & n \\ p & q \end{vmatrix} = m\,q - p\,n$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} a & n \\ b & q \end{vmatrix} = a\,q - b\,n$$

$$\Delta_y = \begin{vmatrix} m & a \\ p & b \end{vmatrix} = m\,b - a\,p$$

luego

$$x = \frac{a\,q - b\,n}{m\,q - p\,n} = a\,\frac{q}{m\,q - p\,n} - b\,\frac{n}{m\,q - p\,n}$$

$$y = \frac{m\,b - a\,p}{m\,q - p\,n} = b\,\frac{m}{m\,q - p\,n} - a\,\frac{p}{m\,q - p\,n}$$

Sustituyendo valores

$$x = 0{,}1399\, b - 0{,}5933\, a$$

$$y = 1{,}4738\, a - 0{,}1738\, b$$

Por ejemplo, si $a = 0{,}132$ gr. y $b = 0{,}983$ gr., calcular los valores de x e y.

112. *Determinar la presión y temperatura de un flúido que obedece a la ecuación de Van der Waals, conociendo las densidades* d *y* d′ *del líquido y del vapor del flúido a esta temperatura.*

SOLUCIÓN.—Se resuelve el sistema de ecuaciones obtenidas sustituyendo en la ecuación de Van der Waals de ese flúido, los valores del volumen en función de d y d'.

§ 8. Sistemas de ecuaciones lineales con más de dos incógnitas.—Determinantes.

113. *Para dosificar una mezcla de CO, CH_4 e H_2 por combustión, se utilizó un volumen V_1 de O_2. Después de la combustión se formó un volumen V_k de CO_2, se produjo una contracción V_c y el O_2 residual, absorbido por pirogalol, acusó un volumen V_2. Determinar la composición de la mezcla suponiendo que los gases obedezcan rigurosamente a la ley de Avogadro.*

SOLUCIÓN.—Las reacciones volumétricas que se producen, son:

$$\underset{1\text{ vol.}}{CO} + \underset{\frac{1}{2}\text{ vol.}}{O} = \underset{1\text{ vol.}}{CO_2}$$

$$\underset{1\text{ vol.}}{CH_4} + \underset{2\text{ vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\text{ vol.}}{CO_2} + \underset{0\text{ vol.}}{2\,H_2O}$$

$$\underset{1\text{ vol.}}{H_2} + \underset{\frac{1}{2}\text{ vol.}}{O} = \underset{0\text{ vol.}}{H_2O}$$

Indicando con x, y, z los volúmenes de CO, CH_4 e H_2, respectivamente, se tiene que el volumen V_0 de O_2 utilizado en la combustión, es

$$V_0 = V_1 - V_2 = \frac{x}{2} + 2\,y + \frac{z}{2}. \qquad [1]$$

El CO_2 formado es

$$V_k = x + y, \qquad [2]$$

y la contracción es

$$V_c = \frac{x}{2} + 2y + \frac{3z}{2}. \qquad [3]$$

Las fórmulas [1], [2], [3] (fórmulas de Bunsen), resuelven el problema, y de ellas se deduce fácilmente

$$x = \frac{4}{3} V_k + \frac{1}{3} V_c - V_0$$

$$y = V_0 - \frac{1}{3} (V_k + V_c)$$

$$z = V_c - V_0$$

Por ejemplo, si

$$V_1 = 200 \text{ cm}^3, \quad V_2 = 52{,}53 \text{ cm}^3, \quad V_k = 45{,}7 \text{ cm}^3$$

$$\text{y} \quad V_c = 92{,}7 \text{ cm}^3, \quad \text{resulta} \quad V_0 = 47{,}47 \text{ cm}^3,$$

de donde

$$x = 44{,}36 \text{ cm}^3 \text{ de CO}$$

$$y = 1{,}34 \text{ cm}^3 \text{ de } CH_4$$

$$z = 45{,}23 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2$$

114. *Determinar la composición de la mezcla gaseosa del ejercicio anterior suponiendo que los gases no obedezcan rigurosamente a la ley de Avogadro.*

SOLUCIÓN.—Si con *a, b, c, d* indicamos los volúmenes moleculares de CO, CH_4, H_2 y CO_2, respectivamente, referidos al volumen molecular del O_2, las reacciones volumé-

tricas son en este caso

$$\underset{a\ \text{vol.}}{CO} + \underset{\frac{1}{2}\ \text{vol.}}{O} = \underset{d\ \text{vol.}}{CO_2}$$

$$\underset{b\ \text{vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{vol.}}{2\,O_2} = \underset{d\ \text{vol.}}{CO_2} + \underset{0\ \text{vol.}}{2\,H_2O}$$

$$\underset{c\ \text{vol.}}{H_2} + \underset{\frac{1}{2}\ \text{vol.}}{O} = \underset{0\ \text{vol.}}{H_2O}$$

y las ecuaciones de Bunsen se transforman en

$$\frac{x}{2\,a} + \frac{2\,y}{b} + \frac{z}{2\,c} = V_0 = V_1 - V_2$$

$$\frac{dx}{a} + \frac{dy}{b} = V_k$$

$$\frac{x}{2\,a}(1+2a-2d) + \frac{y}{b}(2+b-d) + \frac{z}{2\,c}(1+2\,c) = V_c$$

sistema que se transforma fácilmente en

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = \frac{V_k}{d}$$

$$\frac{x}{a} + \frac{4\,y}{b} + \frac{z}{c} = 2\,V_0$$

$$a\,\frac{x}{a} + b\,\frac{y}{b} + c\,\frac{z}{c} = V_c - V_0 + V_k$$

Resolviéndolos por determinantes con respecto a

$$\frac{x}{a},\ \frac{y}{b},\ \frac{z}{c},$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 4 & 1 \\ a & b & c \end{vmatrix} = 3c + a - b$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} \frac{V_k}{d} & 1 & 0 \\ 2V_0 & 4 & 1 \\ V_c - V_0 + V_k & b & c \end{vmatrix} = \frac{V_k}{d}(4c + d - b) + V_c - V_0(1 + 2c)$$

$$\Delta_y = \begin{vmatrix} 1 & \frac{V_k}{d} & 0 \\ 1 & 2V_0 & 1 \\ a & V_c - V_0 + V_k & c \end{vmatrix} = \frac{V_k}{d}(a - c - d) - V_c + V_0(1 + 2c)$$

$$\Delta_z = \begin{vmatrix} 1 & 1 & \frac{V_k}{d} \\ 1 & 4 & 2V_0 \\ a & b & V_c - V_0 + V_k \end{vmatrix} = \frac{V_k}{d}(b - 4a + 3d) + 3V_c - V_0(2b - 2a - 3)$$

de donde

$$x = \frac{a(4c + d - b)}{d(3c + a - b)} V_k + \frac{a}{3c + a - b} V_c - \frac{a(2c + 1)}{3c + a - b} V_0$$

$$y = \frac{b(a - c - d)}{d(3c + a - b)} V_k - \frac{b}{3c + a - b} V_c + \frac{b(2c + 1)}{3c + a - b} V_0$$

$$z = \frac{c(b - 4a + 3d)}{d(3c + a - b)} V_k + \frac{3c}{3c + a - b} V_c - \frac{c(2b - 2a - 3)}{3c + a - b} V_0$$

Para el cálculo de los coeficientes, siendo

$$a = 1$$

$$b = 1{,}0020 = 1 + 20.10^{-4}$$

$$c = 1{,}0017 = 1 + 17.10^{-4}$$

$$d = 0{,}9939 = 1 - 61.10^{-4}$$

apliquemos la regla de las operaciones de los números próximos a la unidad

$$(1 + \alpha)(1 + \beta)^{\pm 1} = 1 + \alpha \pm \beta,$$

y tendremos

$$\frac{a(4c + d - b)}{d(3c + a - b)} = \frac{4 - 13.10^{-4}}{(1 - 61.10^{-4})(3 + 31.10^{-4})} =$$

$$\frac{4(1 - 3.10^{-4})}{3(1 - 51.10^{-4})} = \frac{4}{3}(1 + 48.10^{-4}) = 1{,}3397.$$

Efectuando lo mismo para los demás, se llega al sistema

$$x = 1{,}3397\ V_k + 0{,}3330\ V_c - 1{,}0001\ V_0$$
$$y = 1{,}0020\ V_0 - 0{,}3342\ V_k - 0{,}3337\ V_c$$
$$z = 1{,}0007\ V_c - 1{,}0020\ V_0 - 0{,}0055\ V_k$$

que son las fórmulas de Wohl.

Con los valores numéricos utilizados en el ejercicio 113 se obtiene:

$$x = 44{,}62\ \text{cm}^3 \text{ de CO}$$

$$y = 1{,}37\ \text{cm}^3 \text{ de } CH_4$$

$$z = 44{,}94\ \text{cm}^3 \text{ de } H_2$$

valores que difieren poco de los anteriormente calculados.

115. *Dosificación de una mezcla de N_2O, NO y N_2 de volumen igual a 10 cm³.*

1.er método. Mezclada con un exceso de H_2 se la hizo pasar por un capilar de Platino al rojo, experimentando el volumen total una contracción de 9,9 cm³, y luego agregando al gas residual un exceso de O_2 y volviendo a pasar la mezcla por el capilar, experimenta una nueva contracción que permite saber que el H_2 empleado fué de 8,9 cm³.

2.º método. Se le añade un exceso de CO, y pasando la mezcla por el capilar de Platino al rojo, experimenta una contracción de 1,1 cm³, y pasando el gas residual por KOH, experimenta una nueva contracción que permite saber que el CO empleado fué de 8,9 cm³.

Determinar la composición de la mezcla por los dos métodos.

SOLUCIONES.—*1.er método.* Las reacciones que se verifican son

$$N_2O + H_2 = H_2O + N_2$$

$$2\,NO + 2\,H_2 = 2\,H_2O + N_2$$

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

de donde llamando x al volumen de N_2O, y al de NO y z al de N_2 que forman los V cm³ de la mezcla, C_1 a la primera contracción y C_2 al H_2 empleado

$$\begin{aligned} x + y + z &= V \\ x + \frac{3}{2}\,y &= C_1 \\ x + y \quad &= C_2 \end{aligned} \qquad \text{de donde} \qquad \begin{aligned} x &= 3\,C_2 - 2\,C_1 \\ y &= 2\,(C_1 - C_2) \\ z &= V - C_2 \end{aligned}$$

o sea

$$x = 3 \times 8{,}9 - 2 \times 9{,}9 = 6{,}9 \text{ cm}^3$$
$$y = 2 \times 1 = 2 \text{ cm}^3$$
$$z = 10 - 8{,}9 = 1{,}1 \text{ cm}^3$$

2.º método. Las reacciones que se verifican son

$$N_2O + CO = CO_2 + N_2$$
$$2\,NO + 2\,CO = 2\,CO_2 + N_2$$
$$CO_2 + 2\,KOH = K_2CO_3 + H_2O$$

de donde siendo x el volumen de N_2O, y el de NO y z el de N_2, C_1 la primera contracción y C_2 al CO empleado

$$\begin{aligned} x + y + z &= V \\ \frac{1}{2}y &= C_1 \\ x + y &= C_2 \end{aligned} \quad \text{de donde} \quad \begin{aligned} x &= C_2 - 2\,C_1 \\ y &= 2\,C_1 \\ z &= V - C_2 \end{aligned}$$

o sea

$$x = 8{,}9 - 2 \times 1{,}1 = 6{,}7 \text{ cm}^3$$
$$y = 2 \times 1{,}1 = 2{,}2 \text{ cm}^3$$
$$z = 10 - 8{,}9 = 1{,}1 \text{ cm}^3$$

116. *Verificada la combustión de 10 cm³ de una mezcla de etileno (C_2H_4), propileno (C_3H_6) y benceno (C_6H_6), en exceso de oxígeno, se produce una contracción de 22,2 cm³. Al hacer pasar el gas residual por una disolución de potasa, sufre una nueva contracción de 26,8 cm³.*

Determinar los volúmenes de cada componente en la mezcla.

SOLUCIÓN.

$$x = 5{,}6 \text{ cm}^3 \text{ de } C_2H_4$$

$$y = 3{,}6 \text{ cm}^3 \text{ de } C_3H_6$$

$$z = 0{,}8 \text{ cm}^3 \text{ de } C_6H_6$$

117. *Verificando la combustión de 100 cm³ de una mezcla de H_2, CH_4, C_2H_4 y N_2 con 250 cm³ de O_2, se produjo una contracción de 160 cm³. En el gas residual, un fragmento de potasa absorbió 105 cm³, y en el nuevo residuo un fragmento de fósforo absorbio 70 cm³.*

Determinar la composición de la mezcla.

SOLUCIÓN.

$$x = 20 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2$$

$$y = 25 \text{ cm}^3 \text{ de } CH_4$$

$$z = 40 \text{ cm}^3 \text{ de } C_2H_4$$

$$t = 15 \text{ cm}^3 \text{ de } N_2$$

118. *Determinar los componentes de una mezcla de halógenos (Cl, Br, I) al estado de sales de plata.*

SOLUCIÓN.—Sean x, y, z los pesos del AgCl, AgBr, IAg, respectivamente, y sea a el peso de la mezcla; luego

$$x + y + z = a \qquad [1]$$

Se transforman las sales de plata en AgCl haciendo pasar una corriente de Cl, en caliente y sea p el peso del AgCl; luego

$$x + my + nz = p \qquad [2]$$

donde

$$m = \frac{[AgCl]}{[BrAg]} = \frac{143,34}{187,80} = 0,76326$$

$$n = \frac{[AgCl]}{[IAg]} = \frac{143,34}{234,80} = 0,61048$$

Por último, sea q el peso de I_2Pd obtenido sobre otra porción igual de la mezcla haciendo actuar el Cl_2Pd. Se tendrá

$$m' z = q \qquad [3]$$

donde

$$m' = \frac{[I_2Pd]}{2\,[IAg]} = \frac{360,54}{469,60} = 0,76775\,.$$

La [1], [2] y [3] resuelven el problema. Sustituyendo el valor de z de la [3] en [1] y [2] y restando

$$(1 - m)\,y + \frac{q}{m'}\,(1 - n) = a - p$$

y sustituyendo los valores de y y z en la [1]

$$x = a - \frac{a - p}{1 - m} + \frac{q\,(1 - n)}{m'\,(1 - m)} - \frac{q}{m'}\,.$$

En resumen

$$x = \frac{p}{1 - m} - a\,\frac{m}{1 - m} + \frac{q}{m'}\,\frac{m - n}{1 - m}$$

$$y = \frac{a - p}{1 - m} - q\,\frac{1 - n}{m'\,(1 - m)}$$

$$z = \frac{q}{m'}$$

Sustituyendo los valores de m, n y m'

$$x = 4{,}224\,p - 3{,}224\,a + 0{,}84056\,q$$
$$y = 4{,}224\,(p - a) - 2{,}14306\,q$$
$$z = 1{,}3025\,q$$

Por ejemplo, si $a = 1{,}218$ g., $p = 1{,}013$ g. y $q = 1{,}202$ g., se obtiene

$$x = 0{,}522 \text{ g.}$$
$$y = 0{,}433 \text{ g.}$$
$$z = 0{,}263 \text{ g.}$$

119. *Determinar la composición de una mezcla de cloruro, bromuro y ioduro de Ag por el método de Macnair.*

SOLUCIÓN.—Se pesa la mezcla. Se tratan después las sales de Ag por $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4 concentrado caliente, con lo cual el AgCl y el AgBr dan Ag_2SO_4 soluble, y el IAg da $AgIO_3$ insoluble.

Sea a el peso de las sales de Ag.

Sea c el peso de Ag que contiene el $AgIO_3$.

Sea b la Ag correspondiente al AgCl + AgBr.

$$x + y + z = a \qquad [1]$$
$$m\,x + n\,y = b \qquad [2]$$
$$l\,z = c \qquad [3]$$

donde

$$m = \frac{[Ag]}{[AgCl]} = \frac{107{,}88}{143{,}34} = 0{,}7526$$

$$n = \frac{[Ag]}{[AgBr]} = \frac{107,88}{187,80} = 0,5744$$

$$l = \frac{[Ag]}{[AgI]} = \frac{107,88}{234,80} = 0,4594$$

Sustituyendo el valor de z en [1] y resolviendo el sistema [1] [2]

$$x = -a\frac{n}{m-n} + b\frac{1}{m-n} + c\frac{n}{l(m-n)}$$

$$y = a\frac{m}{m-n} - b\frac{1}{m-n} - c\frac{m}{l(m-n)}$$

$$z = c\frac{1}{l}$$

$$x = -3,2234\,a + 5,6116\,b + 7,0157\,c$$

$$y = 4,2234\,a - 5,6116\,b - 9,1922\,c$$

$$z = 2,1765\,c$$

120. *Determinar la composición de una mezcla de halógenos al estado de sales de Plata por el método de Field.*

SOLUCIÓN.—Sea a el peso de una porción de la mezcla; luego

$$x + y + z = a \qquad [1]$$

Una porción igual a la anterior se trata por KBr, que transforma el AgCl en AgBr, y sea b el peso de la mezcla de precipitados de AgBr e AgI; luego

$$m\,x + y + z = b \qquad [2]$$

donde

$$m = \frac{[AgBr]}{[AgCl]} = \frac{187,80}{143,34} = 1,3102.$$

Por último, otra porción igual a las anteriores se trata con KI, que transforma el AgCl y BrAg en AgI, y sea c el peso del precipitado de AgI; tendremos

$$n\,x + l\,y + z = c \qquad [3]$$

donde

$$n = \frac{[AgI]}{[AgCl]} = \frac{234,80}{143,34} = 1,6381$$

$$l = \frac{[AgI]}{[AgBr]} = \frac{234,80}{187,80} = 1,2502$$

Es fácil ver que $n = m\,l$.

Restando la [1] y [2], se deduce

$$x = \frac{b - a}{m - 1}.$$

Restando la [2] y [3] y recordando $n = m\,l$, se llega

$$y = \frac{c - b}{l - 1} - \frac{(b - a)\,m}{m - 1}$$

es decir

$$y = a\,\frac{m}{m - 1} - b\,\frac{n - 1}{(l - 1)\,(m - 1)} + c\,\frac{1}{l - 1}$$

y sustituyendo los valores de x e y en [1]

$$z = b\,\frac{l}{l - 1} - c\,\frac{1}{l - 1},$$

Sustituyendo los valores numéricos

$$x = 3{,}224\ (b - a)$$

$$y = 4{,}224\ a - 8{,}2217\ b + 3{,}9977\ c$$

$$z = 4{,}9977\ b - 3{,}9977\ c$$

Por ejemplo, si $a = 1{,}218$ g., $b = 1{,}38$ g. y $c = 1{,}659$ g., se obtiene

$$x = 0{,}522 \text{ g.}$$

$$y = 0{,}431 \text{ g.}$$

$$z = 0{,}265 \text{ g.}$$

121. *Determinar la composición centesimal de un ácido sulfúrico fumante (mezcla de H_2SO_4, SO_2 y SO_3), sabiendo que* p *g. de ácido dan, por valoración,* a *g. de SO_2 y* b *g. de H_2SO_4 total.*

SOLUCIÓN.—Si con x, y, z indicamos los porcentajes de H_2SO_4, SO_3 y SO_2, tendremos

$$x + y + z = 100$$

$$z = \frac{100\ a}{p}$$

$$x + m\ y = \frac{100\ b}{p}$$

donde

$$m = \frac{[H_2SO_4]}{[SO_3]} = \frac{98{,}09}{80{,}07} = 1{,}225$$

De las ecuaciones anteriores, se obtiene fácilmente

$$x = \frac{100\,((p - a)\,m - b)}{p\,(m - 1)}$$

$$y = \frac{100\,(b + a - p)}{p\,(m - 1)}$$

$$z = \frac{100\,a}{p}$$

y sustituyendo valores

$$x = \frac{4900\,(p - a) - 4000\,b}{9\,p}$$

$$y = \frac{4000\,(b + a - p)}{9\,p}$$

$$z = \frac{100\,a}{p}$$

Por ejemplo, si $p = 0{,}71124$ g.; $a = 0{,}0173$ g. y $b = 0{,}8304$ gramos, resulta

$$x = 12{,}30 \text{ por } 100$$

$$y = 85{,}27 \text{ por } 100$$

$$z = 2{,}43 \text{ por } 100$$

122. *Por un tubo que contiene un exceso de CuO al rojo, se hace pasar una mezcla gaseosa de alcohol etílico y metílico, pasando los productos de la reacción por tubos en* U *que contienen* H_2SO_4 *embebido en piedra pómez, y luego por otros que contienen potasa.*

Determinar la cantidad de cada alcohol que había en la mezcla, sabiendo que el CuO ha disminuído m *gramos y los tubos que contenían el* H_2SO_4 *aumentaron* m′ *gramos. Determinar el aumento de los tubos que contienen la potasa.*

SOLUCIÓN.—Si x, y, z, indican los pesos de CH_4O, C_2H_6O y CO_2 (este último es el que determina el aumento de peso en los tubos de potasa), la reacción que se verifica es

$$\frac{x}{[CH_4O]}\,CH_4O + \frac{y}{[C_2H_6O]}\,C_2H_6O + \frac{m}{[O]}\,CuO =$$

$$= \frac{m'}{[H_2O]}\,H_2O + \frac{z}{[CO_2]}\,CO_2 + \frac{m}{[O]}\,Cu.$$

Igualando los pesos de C, H y O de ambos miembros,

$$\frac{x}{[CH_4O]} + 2\,\frac{y}{[C_2H_6O]} = \frac{z}{[CO_2]}$$

$$\frac{4\,x}{[CH_4O]} + \frac{6\,y}{[C_2H_6O]} = \frac{2\,m'}{[H_2O]}$$

$$\frac{x}{[CH_4O]} + \frac{y}{[C_2H_6O]} + \frac{m}{[O]} = \frac{m'}{[H_2O]} + \frac{2\,z}{[CO_2]}$$

Restando a la segunda el doble de la suma de la primera y tercera,

$$\frac{2\,m}{[O]} = \frac{6\,z}{[CO_2]}$$

Sustituyendo en la primera y tercera y restando

$$\frac{y}{[C_2H_6O]} = \frac{2\,m}{3\,[O]} - \frac{m'}{[H_2O]}$$

Sustituyendo en la segunda

$$\frac{4\,x}{[CH_4O]} = \frac{8\,m'}{[H_2O]} - \frac{4\,m}{[O]}$$

En definitiva

$$x = [CH_4O]\left(\frac{2\,m'}{[H_2O]} - \frac{m}{[O]}\right)$$

$$y = [C_2H_6O]\left(\frac{2\,m}{3\,[O]} - \frac{m'}{[H_2O]}\right)$$

$$z = [CO_2]\,\frac{m}{3\,[O]}$$

Poniendo aproximadamente

$$[O] = 16; \quad [CO_2] = 44; \quad [H_2O] = 18;$$
$$[CH_4O] = 32; \quad [C_2H_6O] = 46$$

$$x = \frac{32}{9}\,m' - 2\,m$$

$$y = \frac{23}{12}\,m - \frac{23}{9}\,m$$

$$z = \frac{11}{12}\,m$$

Si $m = 8$ g y $m' = 5{,}4$ g,

$$x = 3{,}2 \text{ g.}; \quad y = 1{,}53 \text{ g.}, \quad \text{y} \quad z = 7{,}33 \text{ g.}$$

123. *Calcular el porcentaje de agua, azúcar y alcohol que tiene una mezcla que acusa, por análisis,* a *gr. de* O_2, b *gr. de* H_2 *y* c *gr. de* C_2.

SOLUCIÓN.—Indicando con x, y, z los porcentajes de H_2O, C_2H_6O y $C_{12}H_{22}O_{11}$, respectivamente, tendremos

$$x\frac{[O]}{[H_2O]}+y\frac{[O]}{[C_2H_6O]}+z\frac{[O_{11}]}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}=\frac{100\,a}{a+b+c}$$

$$x\frac{[H_2]}{[H_2O]}+y\frac{[H_6]}{[C_2H_6O]}+z\frac{[H_{22}]}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}=\frac{100\,b}{a+b+c}$$

$$y\frac{[C_2]}{[C_2H_6O]}+z\frac{[C_{11}]}{[C_{12}H_{22}O_{11}]}=\frac{100\,c}{a+b+c}$$

Adoptando $[H]=1$; $[O]=16$ y $[C]=12$, llegamos a

$$\frac{8\,x}{9}+\frac{8\,y}{23}+\frac{88\,z}{171}=\frac{100\,a}{a+b+c}$$

$$\frac{x}{9}+\frac{3\,y}{23}+\frac{11\,z}{171}=\frac{100\,b}{a+b+c}$$

$$\frac{12\,y}{23}+\frac{72\,z}{171}=\frac{100\,c}{a+b+c}$$

Resolviendo, por determinantes

$$\Delta=\begin{vmatrix}\frac{8}{9} & \frac{8}{23} & \frac{88}{171}\\ \frac{1}{9} & \frac{3}{23} & \frac{11}{171}\\ 0 & \frac{12}{23} & \frac{72}{171}\end{vmatrix}=\frac{8.12}{9.23.171}\begin{vmatrix}1 & 1 & 11\\ 1 & 3 & 11\\ 0 & 1 & 6\end{vmatrix}$$

$$\Delta=\frac{8.12^2}{9.23.171}.$$

$$\Delta_x = \frac{100}{a+b+c} \begin{vmatrix} a & \frac{8}{23} & \frac{88}{171} \\ b & \frac{3}{23} & \frac{11}{171} \\ c & \frac{12}{23} & \frac{72}{171} \end{vmatrix} = \frac{100}{(a+b+c)23.171} \begin{vmatrix} a & 8 & 88 \\ b & 3 & 11 \\ c & 12 & 72 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_x = \frac{100.4\,(21\,a + 120\,b - 44\,c)}{(a+b+c)\,23.171}.$$

$$\Delta_y = \frac{100}{a+b+c} \begin{vmatrix} \frac{8}{9} & a & \frac{88}{171} \\ \frac{1}{9} & b & \frac{11}{171} \\ 0 & c & \frac{72}{171} \end{vmatrix} = \frac{100}{(a+b+c)\,9.171} \begin{vmatrix} 8 & a & 88 \\ 1 & b & 11 \\ 0 & c & 72 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_y = \frac{100.72.(8\,b - a)}{(a+b+c)\,9.171}.$$

$$\Delta_z = \frac{100}{a+b+c} \begin{vmatrix} \frac{8}{9} & \frac{8}{23} & a \\ \frac{1}{9} & \frac{3}{23} & b \\ 0 & \frac{12}{23} & c \end{vmatrix} = \frac{100}{(a+b+c)\,9.23} \begin{vmatrix} 8 & 8 & a \\ 1 & 3 & b \\ 0 & 12 & c \end{vmatrix},$$

$$\Delta_z = \frac{100.4.(3\,a - 24\,b + 4\,c)}{(a+b+c)\,9.23}.$$

Luego

$$x = \frac{25\,(21\,a + 120\,b - 44\,c)}{8\,(a + b + c)}$$

$$y = \frac{575\,(8\,b - a)}{4\,(a + b + c)}$$

$$z = \frac{475\,(3\,a - 24\,b + 4\,c)}{8\,(a + b + c)}$$

Si, por ejemplo, $a = 2{,}53$ g., $b = 0{,}53$ g. y $c = 2{,}18$ g., se obtiene

$$x = 12{,}45 \text{ por } 100$$

$$y = 47 \text{ por } 100$$

$$z = 40{,}55 \text{ por } 100$$

124. *Corrección de una caja de pesas por el método de Kohlrausch.*

SOLUCIÓN.—En la mayoría de los trabajos analíticos, no es esencial que la pesa de 20 gr., por ejemplo, pese exactamente 20 gr., 50 la de 50, etc., etc....., pues pesando la muestra y los cuerpos en que aquélla se transforma con la misma caja de pesas, no varía el porcentaje de ninguno de sus componentes, siempre que las pesas guarden entre sí relaciones conocidas de antemano.

Las cajas de pesas acostumbran tener las siguientes pesas:

50 gr.-20 gr.-10 gr.-5 gr.-2 gr.-1 gr.-1′ gr.-1″ gr.

0,5 gr.-0,2 gr.-0,1 gr.-0,1′ gr.

0,05 gr.-0,02 gr.-0,01 gr.-0,01′ gr.

Reiter o jinetillo $= 0{,}01$ gr., y además

0,005 gr.-0,002 gr.-0,001 gr.-0,001′ gr.-0,001″ gr.

Se parte de la hipótesis de que las pesas grandes juntas pesan 100 gr. y se compara por doble pesada la pesa de 50 gr. con las $20 + 10 + 10' + 5 + 2 + 1 + 1' + 1''$, resultando, por ejemplo:

$$50 = (20+10+10'+5+2+1+1'+1'') + A \text{ mg.}$$

y análogamente:

$$20 = (10 + 10') \qquad + B \text{ mg.}$$

$$10' = 10 \qquad + C \text{ mg.}$$

$$(5+2+1+1'+1'') = 10 \qquad + D \text{ mg.}$$

en que A, B, C y D pueden ser positivas o negativas.

A estas cuatro ecuaciones se añade la hipotética:

$$(50 + 20 + 10 + 10' + 5 + 2 + 1 + 1' + 1'') = 100 \text{ gr.},$$

o bien, expresando todas las pesas en función de la 10:

$$10 \times 10 + A + 2B + 4C + 2D =$$

$$= (50 + 20 + 10 + \ldots\ldots) = 100 \text{ gr.}$$

$$10 = 10 \text{ gr.} - \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10}.$$

Llamando $S = \dfrac{A + 2B + 4C + 2D}{10}$

$$10 = 10\,\text{gr.} - S$$

$$10 = 10\,\text{gr.} - S + C$$

$$5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = 10\,\text{gr.} - S + D$$

$$20 = 20\,\text{gr.} - 2S + B + C$$

$$50 = 50\,\text{gr.} - 5S + A + B + 2C + D =$$

$$= 50\,\text{gr.} + \frac{1}{2} A.$$

Comparemos ahora la pesa de 5 gr. con $2 + 1 + 1' + 1''$:

$$\begin{aligned} 5 &= 2 + 1 + 1' + 1'' + a \\ 2 &= 1 + 1' \qquad\qquad + b \\ 1' &= 1 \qquad\qquad\qquad + c \\ 1'' &= 1 \qquad\qquad\qquad + d \end{aligned}$$

Sabemos de antes

$$5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = 10\,\text{gr.} - S + D,$$

que junto con las 4 ecuaciones anteriores, nos dan el sistema buscado de 5 ecuaciones con 5 incógnitas.

Substituyamos en la última ecuación las pesas por su expresión en función de la de 1:

$$10 \times 1 + a + 2b + 4c + 2d = 10\,\text{gr.} - S + D$$

$$1 = 1\,\text{gr.} - \frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10},$$

haciendo

$$\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = s$$

$$1 = 1\,\text{gr.} - s$$

$$1' = 1\,\text{gr.} - s + c$$

$$1'' = 1\,\text{gr.} - s + d$$

$$2 = 2\,\text{gr.} - 2s + b + c$$

$$5 = 5\,\text{gr.} - 5s + a + b + 2c + d.$$

Del mismo modo

$$0{,}5 + 0{,}2 + 0{,}1 + 0{,}1' + 0{,}05 + 0{,}02 + 0{,}1 + 0{,}01' + \text{reiter} =$$
$$= 1 + \alpha = 1\,\text{gr.} - s + \alpha$$

$$0{,}5 = 0{,}2 + 0{,}1 + 0{,}1' + (0{,}05 + 0{,}02 + \ldots\ldots + \text{reiter}) + \beta$$
$$0{,}2 = 0{,}1 + 0{,}1' \qquad + \gamma$$
$$0{,}1' = 0{,}1 \qquad + \delta$$
$$(0{,}05 + \ldots\ldots + \text{reiter}) = 0{,}1 \qquad + \sigma$$

y por tanto,

$$0{,}5 + 0{,}2 + 0{,}1 + 0{,}1' + (0{,}05 + \ldots\ldots + \text{reiter}) + 10.0{,}1 + \beta +$$
$$+ 2\gamma + 4\delta + 2\sigma = 1\,\text{gr.} - s + \alpha$$

$$0{,}1 = 0{,}1\,\text{gr.} - \frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10},$$

y haciendo

$$\frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10} = s',$$

tendremos:

$$0{,}1 = 0{,}1\,\text{gr.} - s'$$

$$0{,}1' = 0{,}1\,\text{gr.} - s' + \delta$$

$$0{,}2 = 0{,}2\,\text{gr.} - 2s' + \delta + \gamma$$

$$0{,}5 = 0{,}5\,\text{gr.} - 5s' + \beta + \gamma + 2\delta + \sigma$$

$$(0{,}05 + \ldots\ldots + \text{reiter}) = 0{,}1\,\text{gr.} - s' + \sigma,$$

y análogamente

$$0{,}05 = 0{,}02 + 0{,}01 + 0{,}01' + \text{reiter} + l$$

$$0{,}02 = 0{,}01 + 0{,}01' \qquad + m$$

$$0{,}01' = 0{,}01 \qquad + n$$

$$\text{reiter} = 0{,}01 \qquad + o$$

que junto con la ya deducida antes

$$0{,}05 + 0{,}02 + 0{,}01 + 0{,}01' + \text{reiter} = 0{,}1 \text{ gr.} - s' + \sigma$$

nos dan otro sistema de ecuaciones que, resuelto como los anteriores y haciendo $\dfrac{1 + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10} = s''$, da

$$0{,}01 = 0{,}01 \text{ gr.} - s''$$

$$0{,}01' = 0{,}01 \text{ gr.} - s'' + n$$

$$0{,}02 = 0{,}02 \text{ gr.} - 2s'' + m + n$$

$$0{,}05 = 0{,}05 \text{ gr.} - 5s'' + l + m + 2n + o$$

$$\text{reiter} = 0{,}01 \text{ gr.} - s'' + 0^{\circ}$$

De igual modo se puede hacer con las pesas de miligramos, pero no se usan de ordinario, pues se prefiere usar el reiter por ser más cómodo.

125. *En qué proporción* (x, y, z) *hay que tomar tres mezclas ternarias de composición* (x_i, y_i, z_i) ($i = 1, 2, 3$) *para obtener una mezcla de composición* (x_0, y_0, z_0). *Problema directo o inverso.*

SOLUCIÓN.—Se tendrá

$$x\,x_1 + y\,x_2 + z\,x_3 = x_0 \qquad [1]$$
$$x\,y_1 + y\,y_2 + z\,y_3 = y_0 \qquad [2]$$
$$x\,z_1 + y\,z_2 + z\,z_3 = z_0 \qquad [3]$$

sistema que resuelve el problema directo o inverso, según que las incógnitas sean x, y, z o x_0, y_0, z_0.

Por ser

$$x_i + y_i + z_i = 1, \qquad (i = 0, 1, 2, 3)$$

se tiene

$$x + y + z = 1, \qquad [4]$$

cuarta ecuación compatible con las anteriores y que puede sustituir a cualquiera de ellas a fin de facilitar la resolución del sistema 1, 2, 3.

Si se resuelve éste por determinantes, poniendo

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{vmatrix} \qquad \Delta_x = \begin{vmatrix} x_0 & x_2 & x_3 \\ y_0 & y_2 & y_3 \\ z_0 & z_2 & z_3 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_y = \begin{vmatrix} x_1 & x_0 & x_3 \\ y_1 & y_0 & y_3 \\ z_1 & z_0 & x_3 \end{vmatrix} \qquad \Delta_z = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_0 \\ y_1 & y_2 & y_0 \\ z_1 & z_2 & z_0 \end{vmatrix}$$

será

$$x = \frac{\Delta_x}{\Delta} \qquad y = \frac{\Delta_y}{\Delta} \qquad z = \frac{\Delta_z}{\Delta}$$

Estas fórmulas permiten obtener una interpretación geométrica del problema.

En efecto, si representamos cada mezcla por un punto A_i de coordenadas trilineales x_i, y_i, z_i, los determinantes

Δ, Δ_x, Δ_y y Δ_z son proporcionales a las áreas de los triángulos $A_1 A_2 A_3$, $A_0 A_2 A_3$, $A_1 A_0 A_3$, $A_1 A_2 A_0$ respectivamente, por lo tanto x, y, z son las coordenadas baricéntricas del punto A_0 respecto al triángulo de referencia $A_1 A_2 A_3$.

Esta propiedad permite resolver geométricamente el problema; en efecto, las componentes paralelas de una fuerza

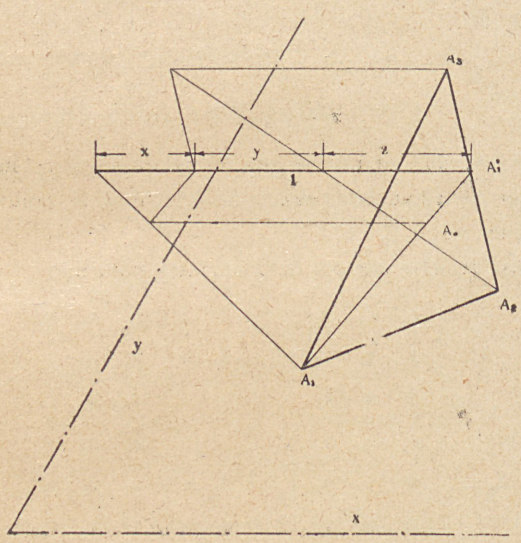

Fig. 11.

unitaria en A_0 y cuyos puntos de aplicación sean A_1, A_2, A_3 dan los valores de x, y, z; recíprocamente, la fuerza resultante de las fuerzas paralelas x, y, z $(x + y + z = 1)$ aplicadas en los puntos A_1, A_2, A_3 tiene como punto de aplicación el punto A_0.

Por ejemplo, si: (Problema directo)

$$x_1 = 0{,}215 \qquad y_1 = 0{,}231 \qquad z_1 = 0{,}554$$
$$x_2 = 0{,}314 \qquad y_2 = 0{,}406 \qquad z_2 = 0{,}275$$
$$x_3 = 0{,}610 \qquad y_3 = 0{,}201 \qquad z_3 = 0{,}189$$
$$x_0 = 0{,}407 \qquad y_0 = 0{,}278 \qquad z_0 = 0{,}315$$

se obtiene

$$x = 0{,}265$$
$$y = 0{,}335$$
$$z = 0{,}400$$

126. *¿En qué proporción hay que mezclar tres vinos de composición*

		Vino tinto.	Vino blanco.	Rhum.
%	Alcohol...	8,25	12,50	39,80
	Extracto..	2,78	4,65	1,67
	Agua.....	88,93	82,85	58,58

para obtener un vino de 22 por 100 de alcohol, 3 por 100 de extracto y 75 por 100 de H_2O?

SOLUCIÓN.

26,3 por 100 de vino tinto.
34,8 por 100 » » blanco.
38,9 por 100 » Rhum.

127. *Resolver el problema directo de las mezclas ternarias por el método de eliminación gráfica (Van der Berg).*

SOLUCIÓN.—Sobre tres rectas 1, 2 y 3, y a partir de orígenes O_1, O_2, O_3 tomamos, uno a continuación de otro, segmentos proporcionales a los coeficientes de x, y, z en las

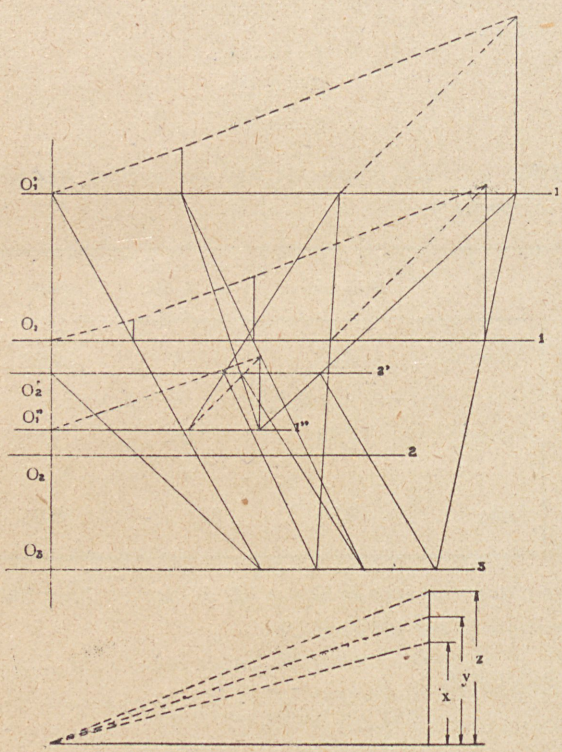

Fig 12

ecuaciones [1], [2], [3]. A partir de los mismos orígenes, con signo negativo, tomamos segmentos proporcionales a los términos independientes x_0, y_0, z_0.

Eliminamos gráficamente entre 1 y 3 y 2 y 3 los coeficientes de x, obteniendo los esquemas gráficos 1′ y 2′. Entre estos dos eliminamos los coeficientes de z, obteniendo el esquema gráfico 1″. Tendiendo sobre los esquemas gráficos 1″, 1′ y 1 poligonales cuyo primer lado tiene por dirección — 1, obtenemos las direcciones de x, y, z, con las cuales se obtiene fácilmente x, y, z, que como comprobación deben satisfacer $x + y + z = 1$.

128. *Determinar los coeficientes de una reacción química.*

SOLUCIÓN.—Consideremos, por ejemplo, la reacción

$$x\,C_2H_2O_4 + y\,KMnO_4 + z\,H_2SO_4 =$$
$$= t\,KHSO_4 + u\,MnSO_4 + v\,H_2O + w\,CO_2,$$

de la cual deseamos obtener los coeficientes incógnitos.

Por la ley de los pesos debe tenerse

$$2x = w$$
$$2x + 2z = t + 2v$$
$$4x + 4y + 4z = 4t + 4u + v + 2w$$
$$y = t$$
$$y = u$$
$$z = t + u$$

sistema que se reduce fácilmente a este otro

$$u = t = y$$
$$z = 2\,y$$
$$w = 2\,x$$
$$v = 4\,y$$
$$2\,x = 5\,y$$

Como los coeficientes deben ser enteros, la solución de números menores que satisface al sistema anterior es

$$x = 5 \qquad z = 4 \qquad u = 2 \qquad w = 10$$
$$y = 2 \qquad t = 2 \qquad v = 8$$

y la reacción es

$$5\,C_2H_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 =$$
$$= 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2.$$

129. *Determinar los coeficientes de las reacciones químicas*

$$x\,KMnO_4 + y\,HCl = z\,MnCl_2 + t\,KCl + u\,H_2O + w\,Cl_2$$
$$x\,PbS + y\,HNO_3 = z\,Pb\,(NO_3)_2 + t\,H_2O + u\,NO + v\,S$$
$$x\,NaCl + y\,MnO_2 + z\,H_2SO_4 = t\,NaHSO_4 + u\,MnSO_4 +$$
$$+ v\,H_2O + w\,Cl_2.$$

130. *Determinar los coeficientes de la reacción*

$$x\,NO + y\,O_2 + z\,KOH = u\,NO_3K + v\,NO_2K + t\,H_2O$$

de tal manera que

$$1.^{o} \quad u = 0$$

$$2.^{o} \quad v = 0$$

$$3.^{o} \quad u = v$$

SOLUCIONES:

$$4\,NO + O_2 + 4\,KOH = 4\,NO_2K + 2\,H_2O$$

$$4\,NO + 3\,O_2 + 4\,KOH = 4\,NO_3K + 2\,H_3O$$

$$2\,NO + O_2 + 2\,KOH = NO_2K + NO_3K + H_2O$$

131. *Determinar el número* n *de componentes independientes en un sistema en que hay* H_2SO_4, *Hg*, $HgSO_4$, H_2O *y* SO_2 *por la regla de Volterra.*

SOLUCIÓN.—Según esa regla, se escriben las fórmulas químicas de los compuestos del sistema haciendo intervenir en cada una de ellas todos los componentes simples del sistema, indicando con coeficiente 0 los componentes simples que no intervienen en el compuesto.

En este caso tendríamos

H_2SO_4	$H_2S_1O_4Hg_0$
Hg	$H_0S_0O_0Hg_1$
$HgSO_4$	$H_0S_1O_4Hg_1$
H_2O	$H_2S_0O_1Hg_0$
SO_2	$H_0S_1O_2Hg_0$

Se escribe luego la matriz formada con los coeficientes en su orden.

En este caso

$$\begin{matrix} 2 & 1 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 4 & 1 \\ 2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 0 \end{matrix}$$

y se calcula la característica que, según la regla, es el número n de componentes independientes del sistema.

En este caso, como, suprimiendo la primera horizontal el determinante de 4.º orden que queda es distinto de 0, resulta $n = 4$.

132. *Determinar, por la regla de Volterra, el número de componentes independientes en las reacciones*

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

$$4\,HCl + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

SOLUCIÓN.—Se obtiene, respectivamente,

$$n = 2, \qquad n = 3, \qquad n = 3.$$

§ 9. Progresiones y combinatoria.

133. *Una serie de hidrocarburos tiene dispuestos sus carbonos en la forma*

Determinar el número N de átomos de C que contiene el n *término de la serie.*

Tendremos para n impar:

$$N = n + 2\,(n - 2 + n - 4 + \ldots\ldots + 3 + 1),$$

$$N = n + 2\,\frac{1 + n - 2}{2}\,\frac{n - 1}{2} = n + \frac{(n-1)^2}{2},$$

$$N = \frac{n^2 + 1}{2}.$$

Para n par:

$$N = n + 2\,(n - 2 + n - 4 + \ldots\ldots 4 + 2),$$

$$N = n + 2\,\frac{2 + n - 2}{2}\,\frac{n - 2}{2} = n + \frac{n\,(n-2)}{2},$$

$$N = \frac{n^2}{2}.$$

Por ejemplo, si

$$n = 9\,; \qquad N = \frac{9^2 + 1}{2} = 41\,;$$

$$n = 10\,, \qquad N = \frac{10^2}{2} = 50.$$

134. *Estudiar la variación del peso de una sustancia disuelta en un líquido al agregar un nuevo disolvente no miscible con el anterior.*

SOLUCIÓN.—Si la sustancia que se disuelve no se disocia ni polimeriza, sus concentraciones en los dos disolventes son proporcionales; luego si a_0 es el peso de la substancia disuelta en el volumen V del primer líquido, al agregar un volumen V_1 del otro disolvente, se disuelve en éste un peso $(a_0 - a_1)$ de sustancia tal que

$$\frac{a_1}{V} = K\,\frac{a_0 - a_1}{V_1}\,,$$

de donde la sustancia que queda en el primer disolvente será

$$a_1 = \frac{a_0 V K}{V K + V_1}\,.$$

Si se separa la segunda solución y se añaden otros V_1 cm³ de disolvente a la solución residual, se tendrá en el primer disolvente un peso

$$a_2 = \frac{a_1 V K}{V K + V_1} = a_0 \left(\frac{V K}{V K + V_1}\right)^2$$

y después de n operaciones

$$a_n = a_0 \left(\frac{VK}{VK + V_1} \right)^n$$

Al repetir indefinidamente la operación se tendrá teóricamente

$$\lim_{n \to \infty} a_n = 0 ,$$

y en el primer disolvente no habrá más sustancia disuelta.

Si se dispone de una cantidad α de segundo disolvente y se usa en su totalidad, tendremos

$$a' = \frac{a_0 VK}{VK + \alpha} ;$$

en cambio, si se usa n veces, utilizando cada vez una cantidad $\frac{\alpha}{n}$, tendremos

$$a'_n = a_0 \left(\frac{VK}{VK + \frac{\alpha}{n}} \right)^n$$

y vemos que esta última forma es más conveniente, puesto que

$$a'_n < a'.$$

Pero en este caso, la sustancia disuelta en el primer disolvente no desaparece, puesto que

$$a = \lim_{n \to \infty} a'_n = a_0 \lim_{n \to \infty} \left(\frac{1}{1 + \frac{\alpha}{VKn}} \right)^n ,$$

$$a = a_0 \, e^{-\frac{\alpha}{VK}},$$

cantidad finita.

Por ejemplo, si se tiene $a_0 = 5$ mg. de iodo disueltos en 10 cm.³ de agua y le agregamos 2 cm.³ de sulfuro de carbono, tendremos $\left(K = \frac{1}{400}\right)$:

$$a_1 = 5 \frac{\frac{10}{400}}{\frac{10}{400} + 2} = 61.10^{-3} \text{ mg.}$$

Si, en cambio, se utilizan 2 cm.³ en dos veces:

$$a'_2 = 5 \left(\frac{\frac{10}{400}}{\frac{10}{400} + \frac{2}{2}} \right)^2 = \frac{5}{41^2} = 2{,}97.10^{-3} \text{ mg.}$$

Además, el límite $a = 5 . e^{-80} = 2{,}77.10^{-3}$ mg.

135. *A un precipitado ha quedado adherido un volumen* v *de líquido que contiene, en solución,* p *gr. de sustancia extraña. Estudiar la variación del peso de esta sustancia al lavar el precipitado: 1.º, con una cantidad arbitraria de líquido; 2.º, con una cantidad* α *determinada de líquido.*

SOLUCIÓN. — 1.º Suponiendo el precipitado colocado en un embudo de capacidad v, al llenar el embudo con el líquido lavador, la concentración de la impureza se reduce

a $\frac{p_0}{V}$ y, después de filtrar el líquido, la impureza que queda será

$$p_1 = p_0 \frac{v}{V}.$$

Repitiendo n veces la operación, se tendrá como impureza

$$p_n = p_0 \left(\frac{v}{V}\right)^n,$$

de manera que para que desaparezca la impureza debe, teóricamente, repetirse indefinidamente la operación, puesto que siendo $v < V$

$$\lim_{n \to \infty} p_n = 0.$$

En la práctica basta llegar a una impureza p_n no acusable por la balanza.

Suponiendo $p_0 = 0{,}07$ gr., $v = 0{,}8$ cm.^{3} y $V = 10$ cm.^{3} para llegar a una impureza $p_n = 10^{-5}$ gr., hay que efectuar un número n de lavados dado por

$$n = \frac{\log p_n - \log p_0}{\log v - \log V} = \frac{-3{,}8437}{-1{,}0969}, \text{ o sea 4 lavados.}$$

2.º Supongamos que usamos todo el líquido α de que disponemos en una sola vez; la impureza será

$$p' = p_0 \frac{v}{\alpha + V} = \frac{p_0}{1 + \frac{\alpha}{v}};$$

en cambio, si lo usamos n veces, utilizando cada vez $\frac{\alpha}{n}$, tendremos, después del primer lavado:

$$p'_1 = \frac{p_0}{1 + \frac{\alpha}{n\,v}}$$

y después del *n-simo*

$$p'_n = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{\alpha}{n\,v}\right)^n}.$$

Siendo

$$\left(1 + \frac{\alpha}{n\,v}\right)^n > 1 + \frac{\alpha}{v},$$

será

$$p'_n < p',$$

luego convendrá utilizar los α cm.^{3} de líquido en la segunda forma y dividirlo en el mayor número posible de partes.

Pero en este caso, la impureza, teóricamente, no desaparecerá, puesto que

$$\lim_{n \to \infty} p'_n = p_0 \lim \left(\frac{1}{1 + \frac{\alpha}{n\,v}}\right)^n = p_0\, e^{-\frac{\alpha}{v}}$$

Si $\alpha = 30$ cm.^{3}, tendremos con los mismos datos que en el caso anterior

$$p' = \frac{0{,}07}{1 + \frac{30}{0{,}8}} = \frac{0{,}056}{30{,}8} = 1{,}82.10^{-3} \text{ gr.}$$

Haciendo cuatro lavados de 6 cm.^{3} cada uno:

$$p'_5 = \frac{0{,}07}{\left(1 + \frac{30}{4}\right)^4} = \frac{0{,}07}{8{,}5^4} = 1{,}34.10^{-7}$$

Además, el límite

$$p = 0{,}07\, e^{-\frac{30}{0{,}8}} = 2{,}88.10^{-18}$$

136. *Determinar el número de los posibles estereoisómeros de un compuesto con* n *carbonos asimétricos.*

SOLUCIÓN.—Teniendo en cuenta que sólo serán activos a la luz polarizada aquéllos cuya molécula sea disimétrica, tendremos:

1.er caso. Fórmula asimétrica:

$$R_1 - C - n\,(R - C - R') - C - R_2.$$

Cada par de radicales R y R', colocándose en las dos posiciones posibles a ambos lados de los átomos de C de la cadena central, determina un isómero distinto. Si $n = 1$, los isómeros serán dos:

$$\begin{array}{l} R_1 - C \\ \quad\;\; | \\ R - C - R' \\ \quad\;\; | \\ R_2 - C \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} R_1 - C \\ \quad\;\; | \\ R' - C - R \\ \quad\;\; | \\ R_2 - C \end{array}$$

Si $n = 2$, los isómeros serán $2^2 = 4$:

$$\begin{array}{c} R_1-C \\ | \\ R-C-R' \\ | \\ R-C-R' \\ | \\ R_2-C \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_1-C \\ | \\ R-C-R' \\ | \\ R'-C-R \\ | \\ R_2-C \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_1-C \\ | \\ R'-C-R \\ | \\ R-C-R' \\ | \\ R_2-C \end{array} \qquad \begin{array}{c} R_1-C \\ | \\ R'-C-R \\ | \\ R'-C-R \\ | \\ R_2-C \end{array}$$

Por la ley de formación, habiendo n carbones asimétricos habrá 2^n isómeros, que serán todos activos por la asimetría natural de los radicales extremos R_1 y R_2.

Cada isómero con su imagen, por ejemplo el 1.º y 4.º, y 2.º y 3.º en el caso $n = 2$, formará un racémico inactivo, luego habrá $\frac{2^n}{2} = 2^{n-1}$ racémicos.

2.º caso. Fórmula simétrica.

En este caso hay que considerar la paridad de n.

a) n par.

La fórmula puede dividirse, por un eje de simetría, en dos partes A y B:

$$\overbrace{R_1-C-\frac{n}{2}(R-C-R')}^{A} \;\Big|\; \overbrace{\frac{n}{2}(R-C-R')-C-R_1}^{B}$$

Cada parte tendrá, por el raciocinio anterior, $2^{\frac{n}{2}}$ isómeros, y considerando que cada isómero posee un isómero imagen de él, podemos dividir los $2^{\frac{n}{2}}$ isómeros de A en

$$\frac{2^{\frac{n}{2}}}{2} = 2^{\frac{n}{2}-1} \text{ isómeros dextrógiros}$$

y

$$\frac{2^{n-2}}{2} = 2^{\frac{n}{2}-1} \quad \text{isómeros levógiros}$$

y efectuar la misma división para los isómeros de *B*.

Los isómeros de *A* se pueden combinar con los isómeros de *B* de las siguientes maneras:

1.º Dextrógiros de *A* con dextrógiros de *B*, obteniéndose tantos isómeros como combinaciones con repetición se pueden efectuar con los $2^{\frac{n}{2}-1}$ isómeros tomados de dos en dos; luego ese número será

$$\frac{2^{\frac{n}{2}-1}(2^{\frac{n}{2}-1}+1)}{2} = 2^{n-3} + 2^{\frac{n}{2}-2}$$

2.º Levógiros de *A* con levógiros de *B*.

Lo mismo que en el caso 1.º se obtendrán

$$2^{n-3} + 2^{\frac{n}{2}-1}$$

isómeros distintos.

3.º Dextrógiros de *A* con levógiros de *B*.

En este caso, como los isómeros de *A* son todos distintos de los isómeros de *B*, cada isómero de *A* dará con cada isómero de *B* un isómero distinto del compuesto; luego el número de isómeros será

$$2^{\frac{n}{2}-1} . 2^{\frac{n}{2}-1} = \left(2^{\frac{n}{2}-1}\right)^2 = 2^{n-2}$$

Por la simetría de los radicales extremos, los isómeros que se obtienen combinando los levógiros de A con los dextrógiros de B son los mismos isómeros anteriores.

Luego el número total de isómeros será

$$2\left(2^{n-3}+2^{\frac{n}{2}-2}\right)+2^{n-2}=2^{n-2}+2^{\frac{n}{2}-1}+2^{n-2}$$

$$=2^{n-1}+2^{\frac{n}{2}-1}$$

De estos isómeros son inactivos, por simetría en la fórmula, los que se obtienen combinando cada dextrógiro de A con el levógiro de B, que representa su imagen; luego habrá $2^{\frac{n}{2}-1}$ inactivos, y por lo tanto, 2^{n-1} activos, con los cuales se obtendrán $\frac{2^{n-1}}{2}=2^{n-2}$ racémicos.

b) n impar.

Sea la fórmula

$$\underbrace{R_1-C-\frac{n-1}{2}(R-C-R')}_{A}-\boxed{R-C-R'}-\underbrace{\frac{n-1}{2}(R-C-R')-C-R_1}_{B}$$

Suprimiendo el C central, denominado pseudoasimétrico, y razonando como en el caso de n par, habría

$$2^{n-1-1}+2^{\frac{n-1}{2}-1}=2^{n-2}+2^{\frac{n-1}{2}-1}$$

isómeros. El agregado del C pseudoasimétrico, por las dos

posiciones $R - C - R'$ y $R' - C - R$, duplica el número de isómeros, menos de aquéllos que se obtienen combinando cada isómero de A con el igual de B, pues en ese caso la inversión de R y R' produce el mismo isómero.

Como esos isómeros son $2^{\frac{n-1}{2}}$, el número total de isómeros para n impar será

$$2\left(2^{n-2}+2^{\frac{n-1}{2}-1}\right)-2^{\frac{n-1}{2}}=2^{n-1}.$$

Suprimiendo el C pseudoasimétrico habria $2^{\frac{n-1}{2}-1}$ inactivos; al agregarlo se duplicará ese número, pues ese C es simétrico de sí mismo en cualquiera de sus dos posiciones, luego el número de inactivos es

$$2\left(2^{\frac{n-1}{2}-1}\right)=2^{\frac{n-1}{2}},$$

y, por lo tanto, serán activos

$$2^{n-1}-2^{\frac{n-1}{2}},$$

que podrán dar

$$\frac{2^{n-1}-2^{\frac{n-2}{2}}}{2}=2^{n-2}-2^{\frac{n-1}{2}-1}$$

compuestos racémicos.

En el cuadro siguiente se resume todo lo expuesto:

Fórmula.	Isómeros.	Activos.	Inactivos.	Racémicos.
Asimétrica.....	2^n	2^n	0	2^{n-1}
Simétrica n par.....	$2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1}$	2^{n-1}	$2^{\frac{n}{2}-1}$	2^{n-2}
» n impar..	2^{n-1}	$2^{n-1} - 2^{\frac{n-1}{2}}$	$2^{\frac{n-1}{2}}$	$2^{n-2} - 2^{\frac{n-1}{2}-1}$

Por ejemplo, para $n = 6$, si la fórmula es asimétrica, se tienen $2^6 = 64$ isómeros activos, y se pueden formar 32 racémicos; si la fórmula es simétrica, se tienen $2^5 + 2^2 = 36$ isómeros, de los cuales 32 activos y 4 inactivos, pudiéndose formar 16 racémicos.

Si $n = 7$ y la fórmula es asimétrica, se tiene $2^7 = 128$ isómeros activos, pudiéndose formar 64 racémicos, y si la fórmula es simétrica, se tienen 64 isómeros, de los cuales 56 activos y 8 inactivos, pudiéndose formar 28 racémicos.

137. *Calcular el número de aleaciones que pueden formarse con* N *metales distintos.*

SOLUCIÓN.—Suponiendo que las aleaciones se diferencian en la naturaleza de los metales que las componen y no en las proporciones en que esos metales intervienen, tendremos que con N metales se formarán:

Aleaciones binarias $A_2 = C_{N\,2} = \dfrac{N(N-1)}{2!}$;

» ternarias $A_3 = C_{N.3} = \dfrac{N(N-1)(N-2)}{3!}$;

» n-arias $A_n = C_{N\,n} = \dfrac{N!}{n!\,(N-n)!}$;

» N-arias $A_N = C_{N\,N} = 1$;

y el número total de aleaciones será:

$$A = \sum_{2}^{N} C_{N.n} = \sum_{0}^{N} C_{N\,n} - 1 - N = 2^N - N - 1$$

Si suponemos ahora que las cantidades en que se toman los n metales en cada aleación son proporcionales a m números primos dos a dos, con n metales se formarán tantas aleaciones n-arias cuanto es el número de variaciones o arreglos con repetición que se pueden formar con los m números tomados de n en n. Teniendo en cuenta que los m arreglos formados con n elementos tomados en igual cantidad representan una sola aleación, ese número será

$$m^n - m + 1$$

por lo tanto, el número de aleaciones n-arias que se pueden formar con N metales, es

$$A'_n = (m^n - m + 1)\, C_{N\,n} = (m^n - m + 1)\, \frac{N!}{n!\,(N-n)!}$$

y el número total de aleaciones será:

$$A' = \sum_2^N (m^n - m + 1)\, C_{N\,n} = \sum_0^N (m^n - m + 1)\, C_{N,n} - (2 - m) - N$$

$$= \sum_0^N (m^n\, C_{N\,n} - (m-1) \sum_0^N C_{N\,n} - 2 + m - N$$

$$= (m+1)^N - (m-1)\, 2^N - 2 + m - N,$$

$$A' = (m+1)^N - (m-1)\,(2^N - 1) - (N+1),$$

fórmula más general que la anterior, a la cual se reduce si $m = 1$.

Por ejemplo, si $N = 10$, se formarán, teniendo en cuenta la naturaleza de los metales:

Aleaciones binarias	A_2	$= C_{10,2} = \frac{10.9}{2}$	$= 45$
» ternarias	A_3	$= C_{10,3} = \frac{10.9.8}{2.3}$	$= 120$
» cuatenarias	A_4	$= C_{10,4} = \frac{10.9.8.7}{2.3.4}$	$= 210$
» 5-arias	A_5	$= C_{10,5} = \frac{10.9.8.7.6}{2.3.4.5}$	$= 252$
» 6-arias	A_6	$= C_{10,6} = C_{10,4}$	$= 210$
» 7-arias	A_7	$= C_{10,7} = C_{10,3}$	$= 120$
» 8-arias	A_8	$= C_{10,8} = C_{10,2}$	$= 45$
» 9-arias	A_9	$= C_{10,9} = C_{10,1}$	$= 10$
» 10-arias	A_{10}	$= C_{10,10}$	$= 1$

y el número total será $A = 1013$

Directamente

$$A = 2^{10} - 11 = 1024 - 11 = 1013.$$

En cambio, si esos 10 metales se unen en $m = 4$ proporciones distintas, tendremos:

Aleaciones binarias	A'_2	$= 45\,(4^2 - 3) =$	585
» ternarias	A'_3	$= 120\,(4^3 - 3) =$	7320
» cuaternarias	A'_4	$= 210\,(4^4 - 3) =$	53130
» 5-arias	A'_5	$= 252\,(4^5 - 3) =$	257292
» 6-arias	A'_6	$= 210\,(4^6 - 3) =$	859530
» 7-arias	A'_7	$= 120\,(4^7 - 3) =$	1165720
» 8-arias	A'_8	$= 45\,(4^8 - 3) =$	2948985
» 9-arias	A'_9	$= 10\,(4^9 - 3) =$	2621410
» 10-arias	A'_{10}	$= 4^{10} - 3 =$	1048573

y el número total será $A' = 9762545$

Directamente

$$A' = 5^{10} - 3\,(2^{10} - 1) - 11 = 9765625 - 3 \times 1023 - 11$$
$$= 9765625 - 3080.$$
$$A' = 9762545.$$

138. *Determinar el número de aleaciones distintas binarias, ternarias y cuaternarias que se pueden formar con 30 metales diferentes.*

SOLUCIÓN. $A_2 = 435$
$A_3 = 4060$
$A_4 = 27405$

§ 10. Función de segundo grado.

139. *Determinar la ecuación de la gráfica representativa de la variación de la densidad del CO_2 en las proximidades del punto crítico, suponiéndola parabólica y teniendo en cuenta la ley del diámetro rectilíneo.*

SOLUCIÓN.—Sea *MON* la gráfica referida al eje de las densidades (abscisas) y de las temperaturas (ordenadas), siendo *O* el punto crítico. La ley del diámetro rectilíneo expresa que la densidad media del líquido y del vapor, a igual temperatura, es una función lineal de la temperatura. Luego si $AA' = d_0 = \frac{d'_0 + d''_0}{2}$ es la densidad media a 0^0 C y $OO' = d_k$ es la densidad crítica, la recta *OA* es la gráfica de la ley del diámetro rectilíneo; por lo tanto, suponiendo *MON* una parábola, esa recta es el diámetro conjugado con la dirección del eje de las densidades. Respecto a los ejes *OX* y *OY* esa parábola tiene por ecuación

$$Y = KX^2.$$

Como para el CO_2 el diámetro *OA* es sensiblemente vertical, se pueden tomar para *Y* los valores correspondientes de *t*, luego en la ecuación anterior *Y* representa la temperatura contada a partir de la temperatura crítica, t_k y *X* la semidiferencia de las densidades, o las densidades contadas

a partir de la densidad crítica d_k y K una constante a calcular.

Por ejemplo, si queremos que la ecuación anterior se satisfaga para los valores reales de las densidades correspondientes a la temperatura t_1, entonces

$$K = \frac{OB}{PB^2} = \frac{t_1 - t_k}{\left(\frac{d''_1 - d'_1}{2}\right)^2}$$

y la porábola pasará por los puntos P y Q.

Por ejemplo: si $t_1 = 15^o$, siendo $d''_1 = 0{,}814$, $d'_1 = 0{,}108$, $t_k = 31^o{,}35$ será:

$$K = \frac{-16{,}35}{0{,}328^2} = -151{,}98, \quad \text{etc.}$$

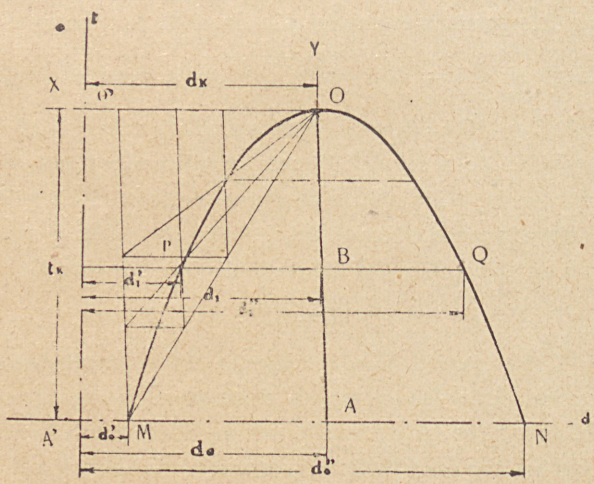

Fig. 13.

140. *Estudiar el equilibrio químico de la disociación del HI:*

1.º *En el sentido de la disociación;*

2.º *En el sentido de la composición de HI;*

3.º *En ambos sentidos simultáneamente.*

SOLUCIÓN.—La reacción que se produce es

$$2\,HI \underset{\text{Composición}}{\overset{\text{Disociación}}{\rightleftarrows}} H_2 + I_2$$

En el instante de equilibrio se verificará, por la ley de acción de masa,

$$k = \frac{p_1\,p_2}{p_3^2}$$

donde K es la constante de equilibrio para la temperatura en que se efectúa la reacción y p_1, p_2 y p_3 son las presiones parciales del H_2, I_2 y HI, que son proporcionales a las masas activas (concentraciones moleculares):

1.º $$2\,HI \longrightarrow H_2 + I_2.$$

Supongamos que se parte de 1 mol. gr. de HI; si en el equilibrio se han disociado x mol. gr., se habrán formado $\frac{x}{2}$ de H_2 y $\frac{x}{2}$ de I_2; luego, siendo v el volumen,

$$p_1 = k\frac{x}{2v}, \qquad p_2 = k\frac{x}{2v}, \qquad p_3 = k\frac{1-x}{v},$$

por lo tanto

$$k = \frac{k^2 x^2}{4 v k^2 \frac{(1-x)^2}{v^2}} = \frac{x^2}{4(1-x)^2},$$

de donde se deduce:

$$\frac{x}{1-x} = 2\sqrt{k}$$

y

$$x = 2\,\frac{\sqrt{k} - 2k}{1 - 4k}.$$

Si se hubiese partido de a mol. gr. de H_2, entonces

$$x = 2a\,\frac{\sqrt{k} - 2k}{1 - 4k} \qquad [1]$$

2.º $\qquad H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI.$

Supongamos que partimos de a mol. gr. de H_2 y b de I_2. Si en el equilibrio se han formado $2x$ mol. gr. de HI

$$p_1 = k\,\frac{(a-x)}{v}; \quad p_2 = k\,\frac{(b-x)}{v}; \quad p_3 = \frac{2x}{v}$$

luego

$$k = \frac{(a-x)(b-x)}{4x^2},$$

$$x^2(4k-1) + x(a+b) - ab = 0 \qquad [2]$$

ecuación que resuelve el problema, tomando la raíz menor.

3.º $\qquad H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI.$

Supongamos que partimos de a, b y c mol. gr. de H_2, I_2

y HI, respectivamente; será:

$$p_1 = \frac{k\,(a - x)}{v}; \quad p_2 = \frac{k\,(b - x)}{v}; \quad p_3 = \frac{k\,(c + 2\,x)}{v};$$

$$k = \frac{(a - x)\,(b - x)}{(c + 2\,x)^2};$$

$$x^2\,(4\,k - 1) + x\,(2\,kc + a + b) + kc^2 - ab = 0 \qquad [3]$$

fórmula que comprende los dos casos anteriores, tomando $a = b = 0$ y $c = 1$ para la disociación, y $c = 0$ para la composición.

La única raíz de la ecuación [3] que tiene interpretación física, es la que hace positivos los factores $(a - x)$, $(b - x)$ y $(c + 2\,x)$.

Si $x < 0$ se trata de una disociación, y si $x > 0$ de una composición de HI.

Si $x = 0$, las cantidades a, b y c de los tres gases definen de por sí un estado de equilibrio químico.

141. *Calcular las cantidades de H_2, I_2 y HI al producirse el equilibrio químico, suponiendo:*

1.º Que se parte de 2 mol. gr. de HI a la temperatura 357º ($k = 0{,}01494$).

2.º Que se parte de 2,59 mol. gr. de H_2 y 6,63 mol. gr. de I_2 a la temperatura 448º ($k = 0{,}01984$).

3.º Que se parte de 5,71 mol. gr. de H_2, 6,22 de I_2 y 2,35 de HI a la temperatura anterior.

SOLUCIÓN.—1.º $x = 0{,}395$.
2.º $x = 2{,}45$.
3.º $x = 4{,}25$.

142. *Calcular las cantidades de sustancia presentes en el instante de equilibrio de una eterificación.*

SOLUCIÓN.—Supongamos que se parta de una cantidad, en moléculas gramo, a de ácido acético, b de alcohol etílico, a' de acetato de etilo (éter) y b' de agua.

La reacción que se produce es

$$\text{ácido} + \text{alcohol} \underset{\text{Saponificación}}{\overset{\text{Eterificación}}{\rightleftarrows}} \text{éter} + \text{agua}$$

Si se ha formado una cantidad x de éter, tendremos que la velocidad de reacción en el sentido de la eterificación es, de acuerdo con la ley de acción de masa,

$$v = k\,(a - x)\,(b - x)$$

y en el sentido de la saponificación

$$v' = k'\,(a' + x)\,(b' + x).$$

En el equilibrio $v = v'$, luego:

$$k\,(a - x)\,(b - x) = k'\,(a' + x)\,(b' + x),$$

y tomando para $\frac{k}{k'} = K$ (constante de equilibrio) el valor 4

$$4(a-x)(b-x)=(a'+x)(b'+x);$$

$$3x^2-x(4(a+b)+(a'+b'))+4ab-a'b'=0,$$

ecuación que resuelve el problema.

Por ejemplo, si partimos de 45 gr. de ácido y alcohol y 100 gr. de agua, tendremos:

$$a=\frac{45}{[C_2H_4O_6]}=\frac{45}{60}=0{,}75, \qquad a'=0,$$

$$b=\frac{45}{[C_2H_6O]}=\frac{45}{46}=0{,}978,$$

$$b'=\frac{100}{[H_2O]}=\frac{100}{18}=5{,}556,$$

y la ecuación es

$$3x^2-12{,}468x+2{,}934=0;$$

$$x^2-4{,}156x+0{,}978=0.$$

La raíz menor, única que tiene interpretación física, obtenida con regla de cálculo, es $x_1=2{,}51$; luego en el equilibrio debe tenerse, en gramos,

ácido	$60(0{,}75-0{,}251)=$	29,94 gr.
alcohol	$46(0{,}978-0{,}251)=$	33,44 »
éter	$88\times 0{,}251=$	22,09 »
agua	$18(5{,}556+0{,}251)=$	104,53 »

143. *Determinar gráficamente, por el método de las coordenadas, las cantidades de gases presentes al verificarse el equilibrio químico de la reacción*

$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI.$$

SOLUCIÓN.—Considerando el caso más general en que se parte de a, b y c mol. gr. de H_2, I_2 y HI, respectivamente, en el equilibrio se llega a la ecuación

$$K = \frac{(a + x)(b + x)}{(c - 2x)^2},$$

donde K es la constante de equilibrio y x la cantidad de HI disociada. Escribiendo esa expresión

$$K(c - 2x)^2 = (a + x)(b + x),$$

para cada valor de x, cada miembro de esta ecuación es proporcional a la velocidad de la reacción en uno o en otro sentido. Indicando con v' y v'' esas velocidades, se tiene:

$$v' = K(c - 2x)^2,$$
$$v'' = (a + x)(b + x).$$

Adoptando un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales XY, cada ecuación anterior representa una parábola, y uno de los puntos de intersección de ambas tiene por abscisa x el valor buscado.

La primera parábola tiene por vértice el punto $\left(\frac{c}{2}, 0\right)$, por eje la recta $x = \frac{c}{2}$ y sobre el eje de las ordenadas el punto $(0, kc^2)$

La segunda parábola tiene por vértice el punto

$$\left(\frac{a + b}{2}, -\frac{(a - b)^2}{4}\right)$$

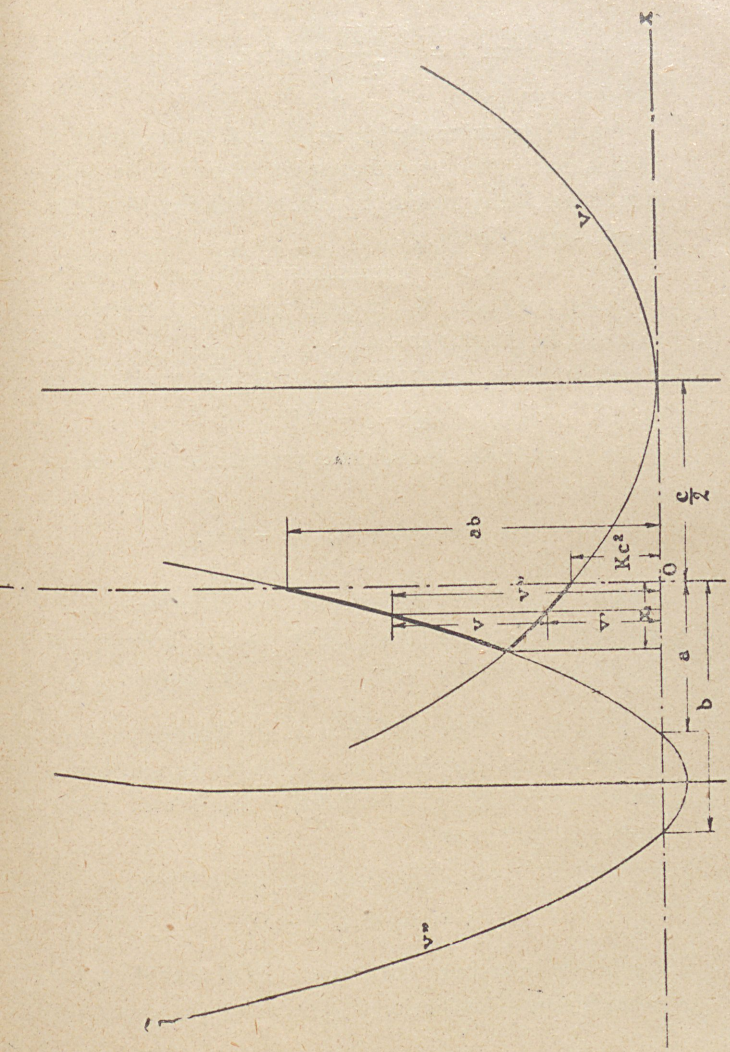

Fig. 14.

por eje la recta $x = \frac{a+b}{2}$ y sobre el eje de las ordenadas el punto $(0, ab)$.

Además, las ordenadas de las parábolas y su diferencia en el intervalo $(0, x_1)$, representan la variación de las velocidades parciales y total de la reacción desde su iniciación hasta el equilibrio (fig. 14).

Además, si $x_1 > 0$, la reacción se produce en el sentido de la disociación del HI, en cambio, si $x_1 < 0$, la reacción se produce en sentido contrario.

Así la figura 14 supone que la reacción producida es

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI.$$

En el equilibrio, las cantidades presentes serán, respectivamente,

$$a + x_1, \quad b + x_1, \quad c - 2\,x_1.$$

144. *Determinar gráficamente, por el método de las coordenadas, las cantidades de sustancias presentes al producirse el equilibrio químico en una eterificación.*

SOLUCIÓN.—Adoptando sobre las abscisas de un sistema de coordenadas cartesianas las cantidades de sustancia y sobre las ordenadas las velocidades, se representan las parábolas de ecuaciones

$$v = 4\,(a - x)\,(b - x),$$
$$v' = \quad (a' + x)\,(b' + x),$$

uno de cuyos puntos de intersección será el valor de x, correspondiente al equilibrio.

145. *Estudiar la variación de la hidrolisis con la dilución.*

SOLUCIÓN.—Sea una reacción hidrolítica

$$AB + H_2O \rightleftarrows AH + BOH,$$

donde AB es la sal que se obtiene de la base BOH y del ácido AH.

Si se parte de una molécula gramo de AB disuelta en v litros de agua, en el equilibrio las masas activas serán:

$$C_1 = \frac{1-x}{v} \quad \text{de} \quad AB$$

$$C_2 = \frac{x}{v} \quad \text{de} \quad AH$$

$$C_3 = \frac{x}{v} \quad \text{de} \quad BOH$$

suponiendo constante, por su pequeñísima variación, la masa activa del H_2O.

La constante de hidrolisis será, pues,

$$k = \frac{C_2\, C_3}{C_1} = \frac{x^2}{v\,(1-x)}.$$

La constante de disociación del agua (producto iónico); será:

$$k_w = c_1\, c_2$$

siendo c_1 y c_2 las masas activas de $\overset{+}{H}$ y $\overline{OH}$, respectivamente.

Las constantes de disociación k_a del ácido y k_b de la base, serán:

$$k_a = \frac{c_1 c'_2}{C'_2}, \qquad k_b = \frac{C_2 C'_1}{C'_3},$$

donde c'_1 y c'_2 son las masas activas de $\overset{+}{B}$ y $\overset{-}{A}$ disociados y C'_2 y C'_3 las de AH y BOH no disociados.

1.er caso. Acido débil.

En este caso se puede poner

$$C'_2 = C_2$$
$$c' = C.$$

y por ser la disociación del H_2O muy pequeña $c_2 = C_3$; por lo tanto,

$$k_a = \frac{C_1}{C_2} \frac{k_w}{C_3} = \frac{k_w}{k};$$

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{k_w}{k_a}.$$

Resolviendo:

$$x = \sqrt{\left(\frac{v k_w}{2 k_a}\right)^2 + \frac{v k_w}{k_a}} - \frac{v k_w}{2 k_a};$$

por lo tanto, x crece con v.

Si la hidrolisis es débil, x es pequeño respecto a la unidad, y

$$\frac{x^2}{v} = \frac{k_w}{k_a};$$

$$x = \sqrt{v \frac{k_w}{k_a}}$$

x es proporcional a la raíz cuadrada de v.

2.º caso. Base débil.

Un raciocinio idéntico lleva a las fórmulas:

$$x = \sqrt{\left(\frac{v\,k_w}{2\,k_b}\right)^2 + \frac{v\,k_w}{k_b}} - \frac{v\,k_w}{2\,k_b};$$

$$x = \sqrt{v \frac{k_w}{k_b}}.$$

3.er caso. Acido y base débiles.

En este caso

$$C'_2 = C_2, \qquad C'_3 = C_3,$$
$$c'_2 = C_1, \qquad c'_1 = C_1;$$

por lo tanto,

$$k_a\,k_b = \frac{c_1\,c_2\,C_1^2}{C_2\,C_3} = \frac{k_w}{k}\,C_1 = k_w\left(\frac{1-x}{x}\right)^2;$$

$$\frac{1-x}{x} = \sqrt{\frac{k_a\,k_b}{k_w}};$$

$$x = \frac{\sqrt{k_w}}{\sqrt{k_a\,k_b} + k_w}$$

y la hidrolisis es independiente de la dilución.

En este caso se verifica, como consecuencia, la constancia de c_1 y c_2. En efecto:

$$k_a = \frac{c_1 C_1}{C_2} = \frac{c_1 \dfrac{1-x}{v}}{\dfrac{x}{v}} = c_1 \frac{1-x}{x};$$

$$c_1 = k_a \sqrt{\frac{k_w}{k_a k_b}} = \sqrt{\frac{k_w k_a}{k_b}}$$

y

$$c_2 = \sqrt{\frac{k_w k_b}{k_a}}$$

146. *Calcular el grado de disociación electrolítica de una solución de 10 litros de NH_4Cl por la fórmula de Rudolphi:*

$$\frac{x^2}{(1-x)\sqrt{v}} = k = 1{,}57$$

SOLUCIÓN. $x = 0{,}899$.

147. *Representar gráficamente la variación del coeficiente de solubilidad de algunos gases en función de la temperatura, siendo*

$$\alpha = a - bt + ct^2.$$

SOLUCIÓN.—La función a representar es una parábola ordinaria referida a coordenadas cartesianas t, α. El eje de la parábola es paralelo al eje de las ordenadas a la distan-

cia $\frac{b}{2c}$ del mismo, y el vértice tiene por coordenadas

$$x_0 = \frac{b}{2c}; \quad y_0 = a - \frac{b^2}{4c}.$$

Trasladando los ejes paralelamente hasta situar el origen en el vértice, la parábola tiene por ecuación

$$Y = c X^2.$$

En la figura se ha construído para el caso del CO_2 en el alcohol, para el cual

$$\alpha = 4{,}32955 - 0{,}09395\, t + 0{,}00124\, t^2.$$

El vértice tiene por coordenadas (37,88; 3,43984) (fig. 15).

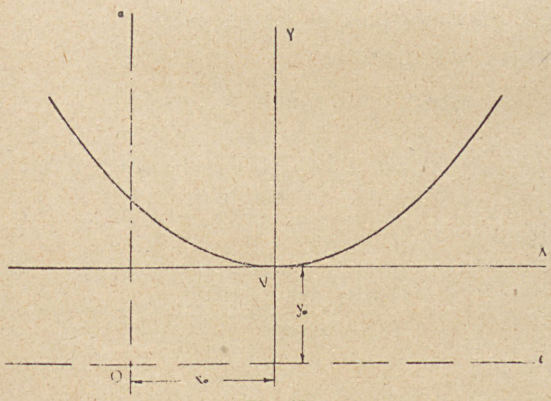

Fig. 15.

143. *Representar gráficamente la variación del coeficiente de solubilidad, α, del H en el alcohol*

$$\alpha = 0{,}06925 - 0{,}0001487\, t + 1.10^{-6}\, t^2.$$

149. *Representar gráficamente la variación del efecto térmico de la reacción entre el H_2 y CO_2.*

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la parábola de ecuación

$$q = -10{,}232 + 0{,}1685\ T + 0{,}00101\ T^2$$

150. *Determinar a qué temperatura es nulo el efecto térmico,* q, *de la reacción entre el H_2 y CO_2.*

SOLUCIÓN.—El efecto térmico, q, está dado por

$$q = -10{,}232 + 0{,}1685\ T + 0{,}00101\ T^2$$

siendo T la temperatura absoluta.

Para $q = 0$ se tendrá

$$0{,}00101\ T^2 + 0{,}16850\ T - 10{,}232 = 0,$$

$$T = \frac{-0{,}08425 \pm \sqrt{0{,}08425^2 + 0{,}00101 \times 10{,}232}}{0{,}00101}$$

Tomando la raíz positiva:

$$T = \frac{\sqrt{10{,}341418} - 0{,}08425}{0{,}00101} = 3100^{\circ}$$

151. *Se calientan 0,585 gr. de NaCl con H_2SO, y se recogen los gases sobre una probeta invertida llena de mercurio de 6 cm² de sección y 50 cm. de altura. Calcular la altura* x *del mercurio en la probeta invertida (presión atmosférica = 740 mm.)*

SOLUCIÓN.—De la reacción

$$2\ NaCl + H_2SO_4 = SO_4Na_2 + 2\ HCl$$

se deduce que el volumen V del HCl es

$$V = 22412\ \frac{0{,}585}{[NaCl]}\ cm^3$$

a 76 cm. de presión.

Ese volumen ocupará en la probeta una altura de $(50 - x)$ centímetros a la presión de $(74 - x)$ cm. de mercurio; por lo tanto, según la ley de Boyle-Mariotte

$$6\ (50 - x)\ (74 - x) = 76\ V;$$

$$x^2 - 124\ x + 3700 - \frac{76\ V}{6} = 0.$$

Como $[NaCl] = 58{,}46$:

$$V = 224{,}44\ cm^3$$

$$x^2 - 124\ x + 857 = 0$$

$$x = 7{,}35\ cm.$$

Como comprobación hemos resuelto gráficamente la ecuación anterior en la figura 16.

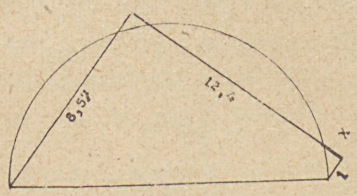

Fig. 16.

152. *En una cámara de volumen* V *y temperatura* T *se introduce un vaso abierto que contiene una solución de* P_1 *gramos de sal en* P_0 *gramos de agua. Determinar la tensión del vapor de agua en el ambiente y la concentración de la sal, sabiendo que el descenso de la tensión del vapor es proporcional a la concentración* c *de la solución (Ley de Raoult).*

SOLUCIÓN.—Si P es el peso de agua evaporada y p su tensión, se tiene, por la función de estado

$$P R T = p V m \qquad [1]$$

donde R es la constante de los gases y m el peso molecular del agua.

Por la ley de Raoult

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = K c = K \frac{P_1}{P_0 - P} \qquad [2]$$

donde p_1 es la tensión del vapor de agua a la temperatura T.

Las ecuaciones [1] y [2] permiten encontrar P y p, y por lo tanto c.

Por ejemplo, si $V = 20$ m.^{3}, $T = 0^\circ$ C $= 273$, $P_1 = 5$ gr. y $P_0 = 300$ gr., se tiene $p_1 = 4{,}58$ mm., $K = 0{,}53$, siendo $m = 18$ y $R = 62{,}4$ (mol.-gr. mm. de Hg. litro)

$$P = 21{,}27\, p$$

$$p = 4{,}58 \frac{297{,}35 - P}{300 - P}.$$

Eliminando p

$$P^2 - 397{,}4\,P + 28962 = 0.$$

Tomando la raíz menor, puesto que la otra es mayor que $P_0 = 300$

$$P = 96{,}2,$$

luego

$$p = 4{,}52 \text{ mm.}$$

$$c = \frac{500}{203{,}8} = 2{,}502 \text{ gr. por 100 gr. de } H_2O.$$

153. *Representar gráficamente la variación del coeficiente de solubilidad α del H en el alcohol.*

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la parábola de ecuación

$$\alpha = 0{,}06925 - 0{,}0001487\,t + 1\ ^{-6}\,t^2.$$

154. *Representar gráficamente la variación del efecto térmico de la reacción entre el H_2 y CO_2.*

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la parábola de ecuación

$$q = -10232 + 0{,}1685\,T + 0{,}00101\,T^2.$$

155. *Determinar el grado de disociación electrolítica* x *de una solución de ácido acético de 0,145 gr. por litro.*
(Constante de disociación $K = 185.10^{-7}$).

SOLUCIÓN.—Suponiendo que se parte de 1 molécula gramo de ácido acético disuelta en v litros, en el equilibrio

habrá $(1 - x)$ moléculas gramo de ácido, x de cationes y x de aniones; luego, aplicando la ley de acción de masa,

$$K = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{(1-x)}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)\,v}$$

$$x^2 + (x - 1)\,K\,v = 0.$$

En nuestro caso, v es el volumen que tiene disuelta la molécula gramo, luego

$$v = \frac{[C_2H_4O_2]}{0{,}145} = \frac{60}{0{,}145} = 413 \text{ litros}$$

$$K\,v = 413 \times 185.10^{-7} = 764.10^{-5}$$

$$x^2 + (x - 1).764.10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-764.10^{-5} + \sqrt{764^2.10^{-10} + 4.764.10^{-5}}}{2}$$

$$x = 0{,}08367.$$

156. *Determinar el grado de disociación electrolítica de una solución amoniacal de 8 litros.*

(Constante de disociación $K = 2{,}3 \times 10^{-5}$).

SOLUCIÓN. $x = 1{,}35.10^{-2}$.

157. *Representar gráficamente, por el método de las coordenadas, la ley de Boyle-Mariotte.*

SOLUCIÓN.—Esa ley expresa que, a la misma temperatura, el producto de la presión por el volumen de un gas perfecto, es constante, es decir

$$p\,v = K.$$

Adoptando coordenadas cartesianas ortogonales y midiendo la presión p sobre las ordenadas con módulo m_1, los volúmenes v sobre las abscisas con módulo m_2, se llega

$$x\,y = C$$

que representa una hipérbola equilátera referida a sus asíntotas.

La parte de curva que tiene interpretación física, es la rama situada en el cuadrante positivo. Conocido o calculado un punto de la curva, se obtienen los demás gráficamente.

La constante $C = K\,m_1\,m_2$ y la constante $K = p_1\,v_1 = RT_1$, según se conozca la presión p_1 y volumen v_1, de un estado particular del gas o la temperatura T_1 en que se verifica la evolución isotérmica.

Por ejemplo, si se trata de 1 kg. de aire a la temperatura normal ($R = 29{,}27$, $T_1 = 273$), $K = 273 \times 29{,}27 = 7991$ y se miden las presiones en kg. m^{-2} con módulo

$$m_1 = \frac{1 \text{ cm.}}{10^4 \text{ kg. m}^{-2}}$$

y los volúmenes en m.^{3} con módulo

$$m_2 = \frac{1 \text{ cm.}}{1 \text{ m.}^3},$$

entonces la isotérmica tendrá por ecuación

$$x\,y = \frac{7991}{10^4} \qquad x\,y = 0{,}8\,.$$

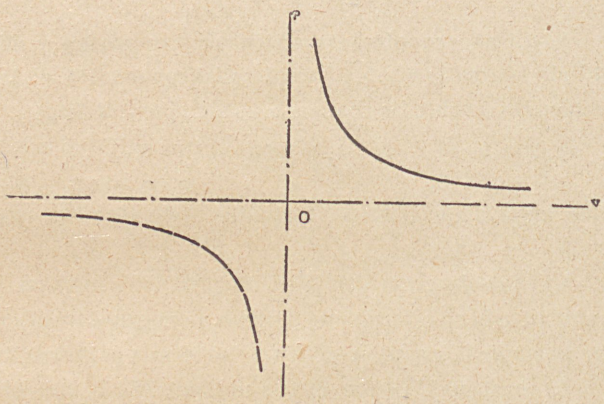

Fig. 17.

158. *Representar gráficamente y comparar las isotérmicas de 1 kg. de H_2 y de O_2 para* t = 100° C.

159. *Representar gráficamente la ley de Dulong y Petit:*

$$c\,w = 6{,}4$$

donde c *es el calor específico y* w *el peso atómico.*

SOLUCIÓN.—Es una hipérbola equilátera referida a sus asíntotas. Como $c < 1$ y $w < 250$, conviene tomar para w un módulo mucho menor que para c.

160. *Representar gráficamente la variación de los calores específicos* C_p *y* C_v *del* CO_2 *y de la relación* $K = \frac{C_p}{C_v}$ *en función de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—Las fórmulas que dan los calores específicos en función de la temperatura absoluta, son

$$C_p = 0{,}322 + 0{,}000364\ T \qquad [1]$$

$$C_v = 0{,}213 + 0{,}000364\ T \qquad [2]$$

por lo tanto, la razón K estará dada por

$$K = \frac{0{,}322 + 0{,}000364\ T}{0{,}213 + 0{,}000364\ T} \qquad [3]$$

Adoptando ejes coordenados ortogonales y midiendo sobre el eje de las abscisas T y sobre las ordenadas los valores de C_p, C_v y K, las gráficas de [1] y [2] son rectas

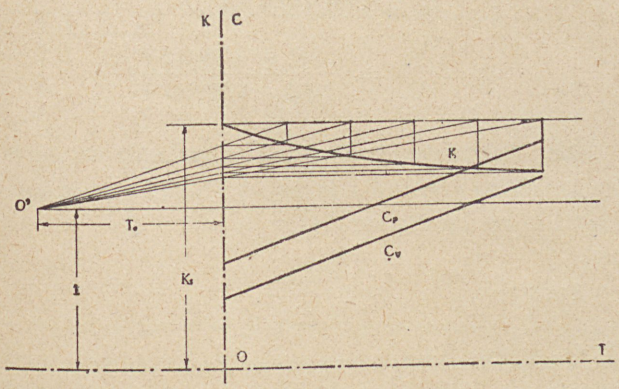

Fig. 18.

paralelas y la gráfica de [3] es una hipérbola equilátera de asíntotas paralelas a los ejes coordenados, de centro el punto O' de coordenadas $T_0 = -\frac{213}{0{,}364}$; $K_0 = 1$ y que tiene por ordenada al origen $K_1 = \frac{322}{213}$.

En la figura 18 se ha construído la hipérbola por puntos, por el conocido método gráfico, para $T > 0$.

161. *Representar gráficamente la variación de los calores específicos* C_p *y* C_v *del vapor de agua y de la relación* $K = \frac{C_p}{C_v}$ *en función de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—Las fórmulas a representar son

$$C_p = 0{,}141 + 0{,}000167\ T$$

$$C_v = 0{,}096 + 0{,}000167\ T$$

$$K = \frac{C_p}{C_v} = \frac{0{,}141 + 0{,}000167\ T}{0{,}096 + 0{,}000167\ T}$$

162. *Representar gráficamente la variación del grado de disociación* α *respecto a la densidad* Δ *de los gases disociados en una disociación del tipo* $A \rightleftarrows B + C$.

SOLUCIÓN: $$\alpha = \frac{\delta}{\Delta} - 1$$

siendo δ la densidad de los gases no disociados. Adoptando coordenadas cartesianas ortogonales y representando el

grado de disociación en las ordenadas y la densidad en las abscisas, se obtiene

$$y = \frac{\delta}{x} - 1$$

ecuación de la gráfica representativa de la variación pedida.

La gráfica es una hipérbola equilátera de asíntotas el eje de las ordenadas y la recta $y = -1$, y de la cual solamente tiene interpretación física la parte $\left(\frac{\delta}{2} \leq x \leq \delta\right)$.

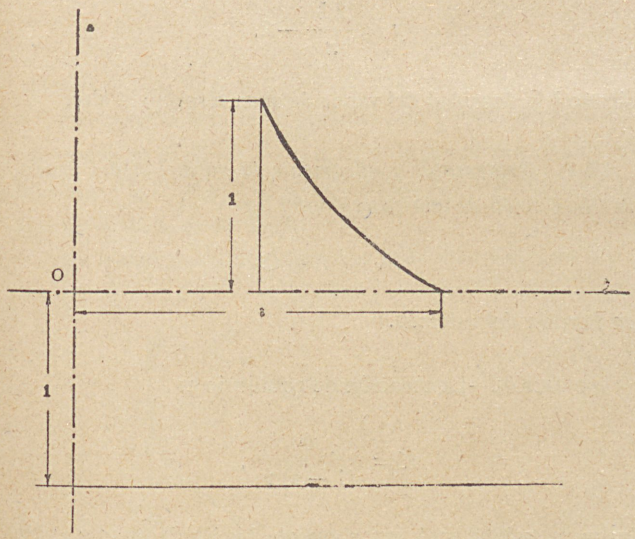

Fig. 19.

163. *Representar gráficamente la variación del grado de disociación del H_2O, en función de la densidad Δ de los gases disociados.*

SOLUCIÓN.—Siendo la disociación de reacción.

$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2$$

se obtiene fácilmente

$$x = 2\left(\frac{\delta}{\Delta} - 1\right)$$

por lo tanto, la gráfica es la hipérbola equilátera

$$y = \frac{2\,\delta}{x} - 2,$$

siendo δ la densidad del vapor de agua respecto al aire.

164. *Representar gráficamente la variación del grado de disociación de una reacción del tipo*

$$A \longrightarrow B + C$$

en función del volumen.

SOLUCIÓN.—La ecuación de equilibrio es

$$K = \frac{x^2}{(1 - x)\,v},$$

luego la gráfica será una rama de hipérbola ($0 \leq x \leq 1$).

165. *Representar gráficamente la variación de la sustancia disuelta en un solvente al agregar a éste una cantidad variable de un nuevo solvente no miscible con él.*

SOLUCIÓN.—Se tiene

$$a = \frac{a_0 V_0 K}{V + V_0 K},$$

donde a_0 es el peso inicial de la sustancia disuelta en el volumen V_0, K es el coeficiente de partición y V el volumen variable del nuevo solvente. Adoptando un sistema de coordenadas cartesianas y midiendo los valores de V sobre las abscisas y de a sobre las ordenadas, se tiene

$$y = \frac{m}{x + n},$$

donde $m = a_0 V_0 K$ y $n = V_0 K$ son constantes.

La ecuación anterior representa una hipérbola equilátera de centro en el punto $C(-n, o)$ y de asíntotas el eje de las abscisas y la recta $x = -n$. Como pasa por el punto $P(o . a_0)$ puede construirse fácilmente.

De la curva, la única rama que tiene interpretación física es $x \geqq 0$.

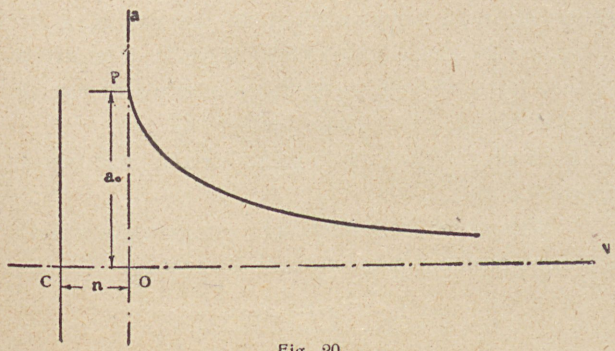

Fig. 20.

166. *Representar gráficamente los estados de equilibrio de un pistón móvil sometido a pesos variables* x *y que cierra un cilindro que contiene una masa gaseosa que evoluciona isotérmicamente.*

SOLUCIÓN.—1.º *Modificación reversible* (frotamiento: $\varphi = 0$).—Supongamos el cilindro vertical, H la presión atmosférica, π el peso del pistón e, y_0 la altura de la base del pistón respecto al fondo del cilindro cuando $x = 0$. De acuerdo a la ley de Mariotte, se tendrá

$$(H + \pi)\, y_0 = (H + \pi + x)\, y \qquad [1]$$

ecuación que determina los estados de quilibrio.

En un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales $x\,y$, la ecuación [1] tiene por gráfica una hibérbola equilátera de asíntotas paralelas a los ejes coordenados, de centro el punto $(-(\pi + H).O)$ y que pasa por el punto (O, y_0).

La rama $x \geq 0$ de esta gráfica s divide al cuadrante $x\,O\,y$ en dos regiones. La región de la izquierda contiene los puntos $M_1\,(x_1\,y_1)$ representativos de sistemas tales que $x_1 < x$, por lo tanto el pistón sube y la región de la derecha contiene los puntos $M_2\,(x_2\,y_2)$ representativos de sistemas tales que $x_2 > x$, por lo tanto el pistón baja.

La curva s representa la gráfica de una modificación reversible.

2.º *Sistema con frotamiento.*—En este caso el equilibrio se obtiene cuando el peso adicional X es tal que

$$H + \pi + X - \frac{(H + \pi)\, y_0}{y} < |\,\varphi\,|$$

siendo φ la fuerza de frotamiento, por lo tanto

$$X - x < |\varphi|$$

y

$$x - \varphi < x < x + \varphi.$$

Trasladando paralelamente al eje de las abscisas la gráfica s de una magnitud $+\varphi$ y $-\varphi$, se obtienen las gráficas s' y s'' (hipérbolas equiláteras de centro $(-(\pi + H + \varphi), O)$ $(-(\pi + H - \varphi), O)$ respectivamente, que dividen al cuadrante $x\,O\,y$ en tres regiones. La región de la izquierda de s' contiene los puntos $M'_1\,(X_1\,y_1)$ representativos de sistemas tales que $X_1 < X$, por lo tanto, el pistón sube. La región de la derecha de s'' contiene los puntos $M'_2\,(X_2\,y_2)$ representativos de sistemas tales que $X_2 > X$, por lo tanto, el pistón baja. La región comprendida entre s' y s'' contiene los puntos representativos de estados de equilibrio y cualquier curva s_1 situada en esta región representa un sucesión continua de estados de equilibrio, pero es una modificación irreversible.

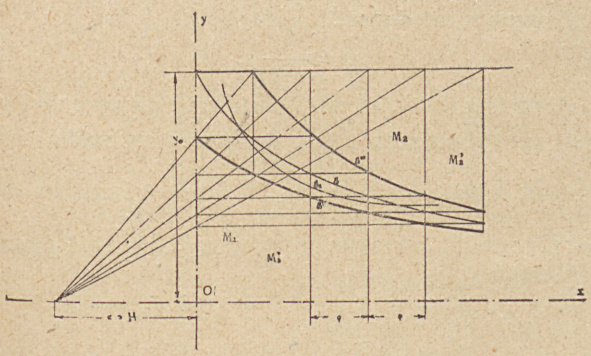

Fig. 21.

167. *Una probeta de sección unitaria invertida sobre una cubeta de mercurio, sobresale una altura* h_0 *cuando el mercurio en la cubeta y en la probeta están al mismo nivel. Estudiar la variación del desnivel* y *del mercurio en la probeta y en la cubeta cuando se levanta la probeta de una altura* x:

1.º *Cuando la probeta contiene aire seco.*

2.º *Cuando en la probeta se coloca* P *gramos de un líquido volátil cuya tensión máxima de vapor es* p_1 *y la densidad del vapor es* δ_1.

3.º *Cuando el vapor deja de ser saturado y se supone que obedece a la ley de los gases perfectos. Comparar los resultados.*

SOLUCIÓN.—Si p_0 es la presión atmosférica, la presión del aire encerrado en la probeta es

$$p' = \frac{p_0 h_0}{h} = \frac{p_0 h_0}{h_0 + x - y} \qquad h = h_0 + x - y.$$

La presión exterior será

$$p = p_0 - y.$$

Al agregar el líquido volátil, su tensión de vapor será p_1 hasta que todo el vapor sature el volumen contenido en la probeta, es decir, hasta que $h \leq h_1 = \frac{P_1}{\delta}$, luego ese vapor se comporta como gas perfecto; luego la tensión del vapor será

$$p'' = p_1 \qquad h \leqq h_1$$

$$p'' = \frac{p_1 h_1}{h_0 + x - y} \qquad h \geqq h_1$$

La condición de equilibrio, en todos los casos, es

$$p = p' + p''.$$

1.º $\quad p'' = 0 \qquad p_0 - y = \dfrac{p_0 h_0}{h_0 + x - y}$

$$(h_0 + x - y)\,(p_0 - y) = p_0 h_0 \qquad [1]$$

2.º $\quad p'' = p_1 \qquad p_0 - y = p_1 + \dfrac{p_0 h_0}{h_0 + x - y}$

$$h \leq h_1 \qquad (h_0 + x - y)\,(p_0 - p_1 - y) = p_0 h_0 \qquad [2]$$

3.º $\quad p'' = \dfrac{p_1 h_1}{h_0 + x - y} \qquad p_0 - y = \dfrac{p_0 h_0 + p_1 h_1}{h_0 + x - y}$

$$h \geqq h_1 \qquad (h_0 + x - y)\,(p_0 - y) = p_0 h_0 + p_1 h_1 \qquad [3]$$

Para

$$h = h_1$$

se tiene

$$(p_0 - y_1)\,h_1 = p_0 h_0 + p_1 h_1$$

$$\begin{cases} y_1 = p_0 - p_1 - p_0 \dfrac{h_0}{h_1} \\ x_1 = h_1 - h_0 + p_0 - p_1 - p_0 \dfrac{h_0}{h_1} \end{cases}$$

Para comparar los resultados, representemos gráficamente la [1], [2] y [3].

La [1] y [3] representan hipérbolas de asíntotas

$$y = p_0$$
$$h_0 + x - y = 0$$

que pasan por el origen y por el punto $x_1\, y_1$, respectivamente.

La [2] representa una hipérbola de asíntotas

$$y = p_0 - p_1$$

$$h_0 + x - y = 0$$

que pasa por el punto $x_1\, y_1$.

Con estos datos dibujamos en la figura las 3 ramas de hipérbolas, tomando

$p_0 = 76$ cm.; $h_0 = 5$ cm.; $p_1 = 19$ cm.; $P_1 = 0{,}0075$; $\delta_1 = 0{,}0009$

luego

$h_1 = 8{,}33$ cm.; $x_1 = 14{,}73$ cm,; $y_1 = 11{,}4$ cm.

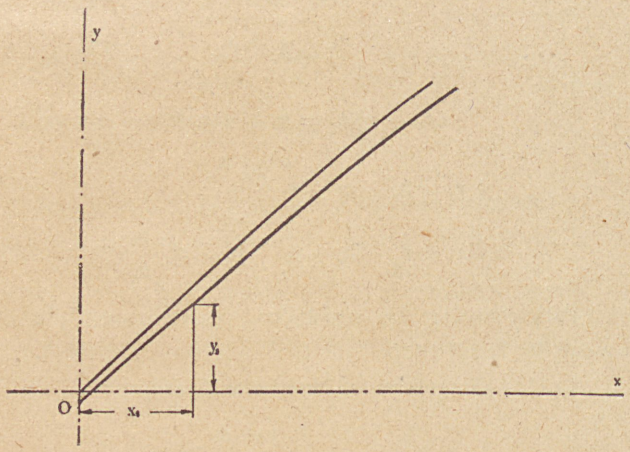

Fig. 22.

168. *Representar gráficamente la variación del peso de las sustancias disueltas y de la densidad de una mezcla de soluciones de dos cuerpos* A *y* B *que al reaccionar producen los cuerpos* C *y* D.

SOLUCIÓN.—Sea V el volumen de una solución de concentración c en un solvente de densidad δ y a la cual agregamos un volumen x de una solución de concentración c' en el mismo solvente.

Consideremos, como caso más general, que al mezclarse las soluciones m_1 gr. del cuerpo A disuelto en la primera solución se combinen con m_2 gr. del cuerpo B disuelto en la segunda solución para dar m_3 gr. de C y m_4 gr. de D.

1.er caso.—C y D son solubles.

Indiquemos con p_1, p_2, p_3 y p_4 los pesos de A, B, C y D; respectivamente tendremos, para $0 \leq x \leq \frac{V c m_2}{c' m_1} = x_1$:

$$p_1 = V c - \frac{x c' m_1}{m_2}$$

$$p_2 = 0$$

$$p_3 = \frac{x c' m_3}{m_2}$$

$$p_4 = \frac{x c' m_4}{m_2}$$

y para $x \geq \frac{V c m_2}{c' m_1}$:

$$p_1 = 0$$

$$p_2 = x\,c' - \frac{V\,c\,m_2}{m_1}$$

$$p_3 = \frac{V\,c}{m_1}\,m_3$$

$$p_4 = \frac{V\,c\,m_4}{m_1}$$

y la densidad, para $x \geqq 0$, por ser $m_1 + m_2 = m_3 + m_4$:

$$y = \frac{(V + x)\,\delta + p_1 + p_2 + p_3 + p_4}{V + x}$$

$$y = \delta + \frac{V\,c + x\,c'}{V + x}\,.$$

Los valores de p_1, p_2, p_3 y p_4 están representados por segmentos rectilíneos y la densidad y por una rama de hipérbola equilátera de asíntotas paralelas a los ejes y de centro el punto $O_1\,(-V, \delta + c')$ y que pasa por el punto $P\,(O, c + \delta)$.

En la figura está dibujada punteada para $x \geqq 0$.

2.º caso.—El cuerpo C precipita.

Si C precipita, el valor de la densidad será, suponiendo separado el precipitado seco,

$$y = \frac{(V + x)\,\delta + p_1 + p_2 + p_4}{V + x}$$

luego, para $O \leqq x \leqq \dfrac{V\,c\,m_2}{c'\,m_1}$,

$$y = \delta + \frac{V c - \frac{x c'}{m_2}(m_1 - m_4)}{V + x},$$

y para $x \geq \frac{V c m_2}{c' m_1}$,

$$y = \delta + \frac{x c' - \frac{V c}{m_1}(m_2 - m_4)}{V + x};$$

es decir, los valores de y estarán representados por ramas de hipérbolas equiláteras de asíntotas paralelas a los ejes. Para $O \leq x \leq \frac{V c m_2}{c' m_1}$ la hipérbola tiene por centro el punto $O_1 \left(-V, \delta - \frac{(m_1 - m_4) c'}{m_2}\right)$ y pasa por el punto $P(O, \delta + c)$ y para $x \geq \frac{V c m_2}{c' m_1}$ tiene por centro el punto $(-V, \delta + c')$ y pasa por el punto

$$M\left(\frac{V c m_2}{c' m_1}, \delta + \frac{c c' m_4}{c' m_1 + c m_2}\right),$$

punto representativo de la densidad mínima.

En la figura consideramos el caso de solución $\frac{N}{1}$ de Na_2SO_4 ($m_1 = 142{,}06$; $c = 71{,}03$) en $V = 1$ litro de agua ($\delta = 1000$) mezclada con una solución $\frac{N}{5}$ de Cl_2Ba ($m_2 = 208{,}26$; $c' = 20{,}826$); por lo tanto, la densidad mínima se obtendrá para

$$x_1 = \frac{V c m_2}{c' m_1} = \frac{5}{1} = 5 \text{ litros.}$$

En la reacción que se produce, el $BaSO_4$ ($m_3 = 233{,}4$) precipita y el 2 NaCl queda disuelto ($m_4 = 116{,}92$).

El eje de las x corresponde a $y = 1000$.

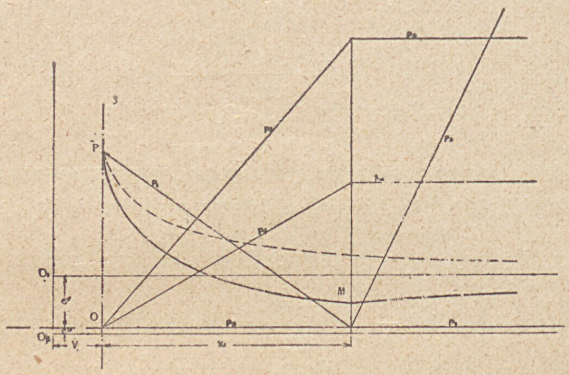

Fig. 23.

169. *Representar gráficamente la variación del calor de solución* q *del* H_2SO_4 *en* n *moléculas de agua.*

SOLUCIÓN.—La fórmula que da esa variación es

$$q = \frac{17860\, n}{n + 1{,}7983}.$$

Adoptando coordenadas cartesianas ortogonales $n\, q$, la ecuación anterior tiene por gráfica una rama de hipérbola equilátera que pasa por el origen, de asíntotas paralelas a los ejes y de centro el punto de coordenadas $n_0 = -1{,}7983$; $q_0 = 17860$. Con estas propiedades se puede construir fácilmente en la región $n \geqq 0$.

La rama $O > n > -1{,}793$ puede también utilizarse para obtener algunos valores del calor de disociación.

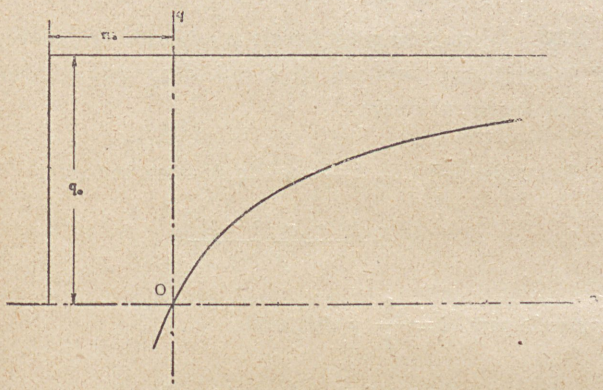

Fig. 24.

170. *Representar gráficamente la variación del calor de solución* q *del* HNO_3 *en* n *moléculas de agua.*

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la rama $(n \geq 0)$ de la hipérbola equilátera de ecuación

$$q = \frac{8974\, n}{n + 1{,}737}.$$

171. *Representar gráficamente la variación del calor de solución* q *de* $2\, NH_4NO_3$ *en* x *moléculas gramo de* H_2O.

SOLUCIÓN.—La fórmula a representar es

$$q = -5180 - \frac{x}{x + 12}\, 7640,$$

luego la gráfica es una rama ($x \geq 0$) de hipérbola equilátera.

172. *Representar gráficamente la variación del límite y de la eterificación partiendo de 1 molécula gramo de ácido y* x *de alcohol, al variar* x.

SOLUCIÓN.—Por la ley de acción de masa, se tendrá

$$K = \frac{(1 - y)\ (x - y)}{y^2}$$

tomando para $K = \frac{1}{4}$ y efectuando

$$4\,x\,y - 3\,y^2 - 4\,x + 4\,y = 0,$$

ecuación de la gráfica que representa la variación de y respecto de x.

Esta gráfica es una hipérbola de centro el punto C, cuyas coordenadas satisfacen el sistema

$$2\,y - 2 = 0$$
$$2\,x - 3\,y + 2 = 0$$

es decir,

$$y_0 = 1; \qquad x_0 = \frac{1}{2}.$$

Las asíntotas tienen por direcciones

$$m_1 = 0, \qquad m_2 = \frac{4}{3}.$$

Con estas propiedades y teniendo en cuenta que la curva pasa por el origen, se la puede representar fácilmente en la región $x \geqq 0$, $y < 1$, única que tiene interpretación física.

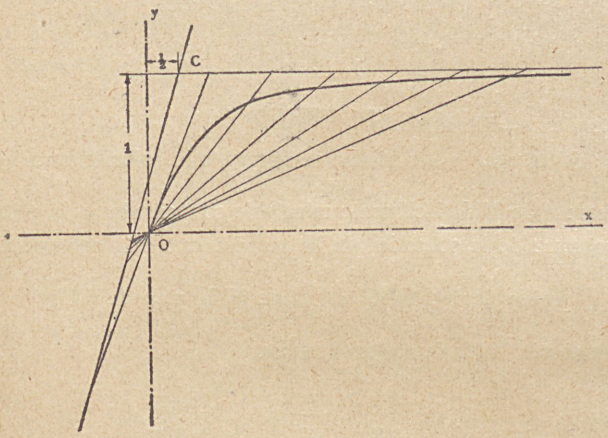

Fig. 25.

173. *A una solución amoniacal* $\frac{N}{10}$ *se le agregan* p *gramos de* NH_4Cl *sólido. Estudiar la variación del grado de disociación* α *del electrolito.*

Grado de disociación del NH_4OH	$\frac{N}{10}$	$\alpha_1 = 1{,}3$ por 100
Constante de » » »		$K = 18.10^{-6}$
Grado de » » NH_4Cl	$\frac{N}{10}$	$\alpha_2 = 93$ por 100

SOLUCIÓN.—En un litro de solución amoniacal habrá,

antes de agregar la sal sólida, las concentraciones moleculares siguientes:

No disociado.		Disociado.	
NH_4OH	$\rightleftarrows$	$\overset{+}{NH_4}$	$+\ \overset{-}{OH}$
$\frac{1-\alpha_1}{v}$		$\frac{\alpha_1}{v}$	$\frac{\alpha_1}{v}$

donde $v = 10$ litros.

Al agregar la sal sólida, se agrega a la solución un número n de $\overset{+}{NH_4}$ fácilmente calculable conociendo p, α_2 y el volumen de la solución, de tal manera que ésta contendrá

$$1-\alpha \text{ de } NH_4OH,\quad \alpha+n \text{ de } \overset{+}{NH_4} \text{ y } \alpha \text{ de } \overset{-}{OH},$$

luego por la ley de acción de masa

$$K = \frac{\frac{\alpha+n}{v}\ \frac{\alpha}{v}}{\frac{1-\alpha}{v}} = \frac{(\alpha+n)\,\alpha}{(1-\alpha)\,v}$$

$$K\,v\,(1-\alpha) = (\alpha+n)\,\alpha,$$

ecuación que representa la variación de α respecto a n.

Adoptando sobre un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales los valores de n sobre las abscisas y de α sobre las ordenadas, esa variación está representada por la gráfica de ecuación

$$y^2 + x\,y + K\,v\,y - K\,v = 0,$$

hipérbola que pasa por el punto $(O\ \alpha_1)$; tiene por centro el

punto $(-Kv, O)$ y por dirección de las asíntotas $m_1 = 0$ y $m_2 = -1$, pudiéndose, por lo tanto, representar fácilmente. La parte que tiene interpretación física es la rama $O < \alpha \leq \alpha_1$. Los valores de α decrecen muy rápidamente; por ejemplo, si a 10 litros de solución agregamos 107,08 gr. de NH_4Cl, es decir, 2 moléculas-gramo, la sal, al disociarse producirá

$$n = 2 \times 0{,}93 = 1{,}86\ \overset{+}{NH_4}$$

y el valor de

$$\alpha = 0{,}00009$$

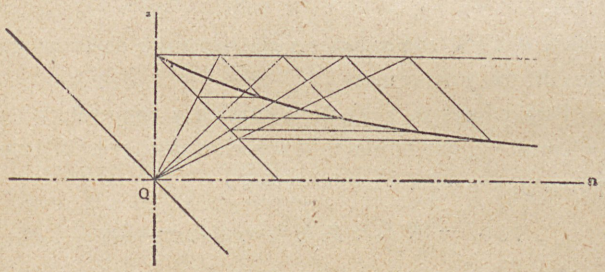

Fig. 26.

§ 11. Funciones y curvas algebraicas.

174. *Determinar las expresiones que ligan las constantes de la ecuación de los gases reales de Van der Waals con los datos críticos y deducir la ecuación de los estados correspondientes.*

SOLUCIÓN.—La ecuación de Van der Waals, es

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,T,$$

donde a, b y R son constantes que dependen de la naturaleza del gas y de su masa.

Para valores p_0 y T_0 de la presión y temperatura, los volúmenes v_0 que satisfacen la ecuación anterior están dados por las raíces de la ecuación cúbica

$$p_0\,v_0^3 - (R\,T_0 + p_0\,b)\,v_0^2 + a\,v_0 - a\,b = 0.$$

En el punto cúbico las tres raíces de la ecuación anterior coinciden en una sola y teniendo en cuenta la relación entre los coeficientes y las raíces de una ecuación cúbica, obtenemos

$$\frac{R\,T_0}{p_0} + b = 3\,v_0$$

$$\frac{a}{p_0} = 3\,v_0^2$$

$$\frac{a\,b}{p_0} = v_0^3$$

ecuaciones que ligan las constantes a, b y R con los datos críticos p_0, v_0, T_0.

De ellas se deduce fácilmente

$$a = 3\, p_0\, v_0^2; \qquad b = \frac{v_0}{3}; \qquad R = \frac{8}{3}\,\frac{p_0\, v_0}{T_0} \qquad [1]$$

que dan las constantes en función de los datos críticos, y

$$v_0 = 3\, b; \qquad p_0 = \frac{a}{27\, b^2}; \qquad T_0 = \frac{8\, a}{27\, b\, R} \qquad [2]$$

que dan los datos críticos en función de las constantes.

Para obtener la ecuación de los estados correspondientes se adoptan como variables térmicas la presión reducida π, el volumen reducido φ y la temperatura reducida θ, tales que satisfagan las ecuaciones

$$p = \pi\, p_0; \qquad v = \varphi\, v_0; \qquad T = \theta\, T_0 \qquad [3]$$

Sustituyendo los valores dados por [1] y [3] en la ecuación de Van der Waals, se obtiene, después de fáciles simplificaciones, la ecuación

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\,\varphi - 1) = 8\,\theta$$

de los estados correspondientes y que representa la función de estado de todos los gases reales que obedecen a la ecuación de Van der Waals.

175. *Representar en el plano* pv *la isotérmica del* CO_2 *supuesto gas real para* $T = 295^\circ$, *sabiendo que los datos críticos de este gas son:* $p_0 = 77$ *atm.*, $T_0 = 304$ *y* $v_0 = 0{,}121\ m^3$ *referidos a la mol. Kg.*

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la rama de cuártica de ecuación

$$p = \frac{295\,R}{v-b} - \frac{a}{v^2}\ (v > b)$$

calculando las constantes a, b y R por las fórmulas establecidas en el problema anterior.

176. *Determinar, por la ecuación de Van der Waals, los valores del volumen de etileno a 0° y 10 atmósferas de presión*

$$a = 0{,}008775; \qquad b = 0{,}0025; \qquad R = 0{,}003686.$$

SOLUCIÓN: $v = 0{,}0202.$

177. *Determinar, por la ecuación de Van der Waals, los valores del volumen del etileno a 0° y 45 atmósferas de presión.*

SOLUCIÓN: $v_1 = 0{,}011983$
$v_2 = 0{,}005557$
$v_3 = 0{,}007321$

178. *Determinar, por la ecuación de Van der Waals, los valores del volumen del H_2, supuesto gas real, a 25° C y 15 atmósferas. Datos críticos* $T_0 = 33{,}1$ *absolutos,* $p_0 = 12{,}8$ *atmósferas y* $v_0 = 32\ cm^3$.

SOLUCIÓN: $v = 15{,}758\ cm^3$.

179. *Determinar, por la ecuación de Van der Waals, los valores del volumen del H_2 a 25° C y 5 atmósferas.*

SOLUCIÓN: $v_1 = 113{,}351$ cm.^{3}

$v_2 = 16{,}565$ cm.^{3}

$v_3 = 46{,}082$ cm.^{3}

180. *Determinar el valor de los datos críticos en función de las constantes* a, b, c *y* R *de la función de estado de Clausius*

$$\left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v - b) = R\,T.$$

SOLUCIÓN.—Se procede como para la de Van der Waals, tomando

$$v_0 + c = v'; \qquad p_0\,T_0 = p'; \qquad R_0\,T_0^2 = R',$$

obteniéndose

$$v_0 = 3\,b + 2\,c$$

$$p_0^2 = \frac{R\,a}{[6\,(b+c)]^3}$$

$$T_0^2 = \frac{8\,a}{27\,R\,(b+c)}$$

181. *Calcular gráficamente*

$$f(\varphi) = \varphi^3 - 2{,}63\,\varphi^2 + 3{,}55\,\varphi - 1{,}18 = 0$$

para $\varphi = 0{,}463$.

SOLUCIÓN.—En el gráfico adjunto está efectuado el calcu-

lo gráfico, obteniéndose $f(0{,}463) = 0$, luego 0,463 es raíz de la ecuación $f(\varphi) = 0$.

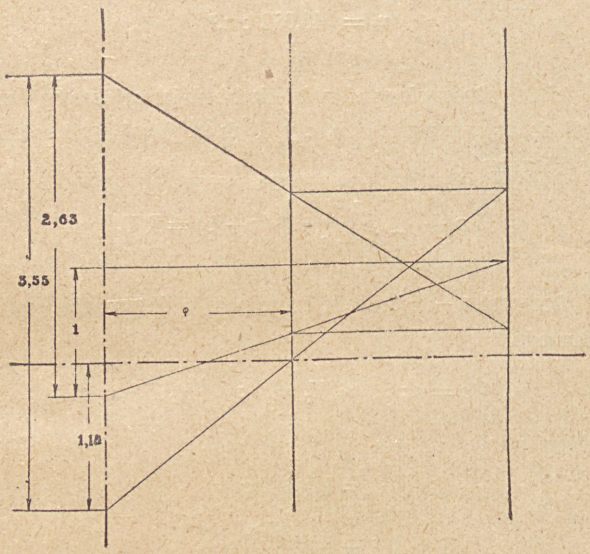

Fig. 27

182. *Representar gráficamente la relación entre la presión* p *de un sistema gaseoso que se disocia y el grado* x *de disociación. Considerar el caso de la disociación del* N_2O_4.

SOLUCIÓN.—El equilibrio está expresado por

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2.$$

Si se parte de 1 molécula gramo de N_2O_4 y x es el grado

de disociación, se tiene por la ley de acción de masa

$$K = \frac{V x^2}{V^2 (1 - x)} = \frac{x^2}{V (1 - x)},$$

siendo V el volumen ocupado por la masa gaseosa. Como en total tendremos $1 + x$ moléculas, la función de estado será

$$p\ V = (1 + x)\ R\ T,$$

luego

$$K = \frac{p\ x^2}{R\ T (1 + x)(1 - x)} = \frac{p\ x^2}{(1 - x^2)\ R\ T}$$

y a temperatura constante

$$\frac{p\ x^2}{1 - x^2} = K'.$$

Midiendo p en mm. $K' = 153$ a 49°7, luego la ecuación a representar es

$$\frac{p\ x^2}{1 - x^2} = 153,$$

de donde

$$x = \sqrt{\frac{153}{153 + p}}$$

tomando únicamente la raíz positiva.

En el sistema de coordenadas cartesianas ortogonales $p\ x$,

la ecuación anterior representa una cúbica que pasa por el punto A (O, 1) y tiene por asíntota el eje de las abscisas.

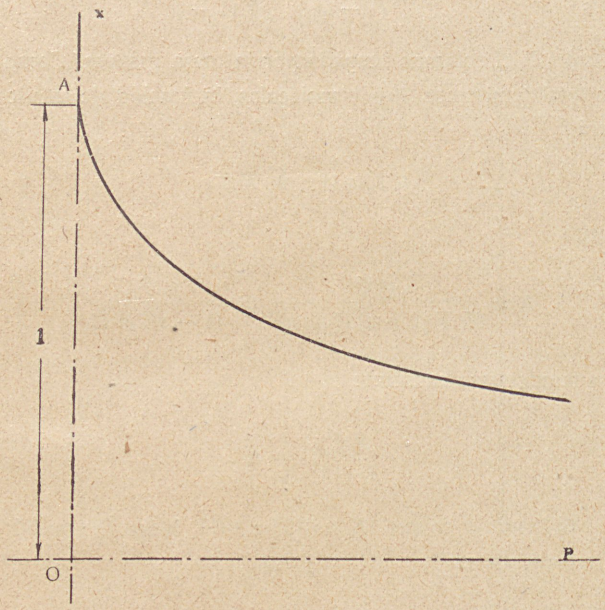

Fig. 28.

183. *Estudiar, mediante las curvas de equilibrio, los fenómenos que se verifican en los altos hornos (Siderurgia).*

SOLUCIÓN.—Los fenómenos químicos que se producen en los altos hornos están expresados por las reacciones reversibles:

1.º Disociación del CO

$$2\,CO \rightleftarrows C + CO_2 \qquad [1]$$

2.º Reducción de los óxidos de Fe

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows 3\,FeO + CO_2 \qquad [2]$$

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2 \qquad [3]$$

3.º Cementación del hierro

$$3\,FeO + 5\,CO \rightleftarrows Fe_3C + 4\,CO_2 \qquad [4]$$

$$3\,Fe + 2\,CO \rightleftarrows Fe_3C + CO_2 \qquad [5]$$

Sea p la presión total de la mezcla de CO y CO_2, τ el porcentaje de CO en la mezcla, las presiones parciales serán

$$p_1 = p\,\tau \qquad \text{para el CO}$$

y

$$p_2 = p\,(1 - \tau) \qquad \text{para el } CO_2$$

Apliquemos la ley de acción de masa a los cinco equilibrios anteriores.

Siendo equilibrios heterogéneos, intervendrán en las ecuaciones únicamente las presiones parciales de los gases que intervienen en la reacción. Tendremos:

$$K_1 = \frac{p^2\,\tau^2}{p\,(1-\tau)} \qquad K_1 = \frac{p\,\tau^2}{1-\tau} \qquad (a$$

$$K_2 = \frac{p\,\tau}{p\,(1-\tau)} \qquad K_2 = \frac{\tau}{1-\tau} \qquad (b$$

$$K_3 = \frac{p\,\tau}{p\,(1-\tau)} \qquad K_3 = \frac{\tau}{1-\tau} \qquad (c$$

$$K_4 = \frac{p^5\,\tau^5}{p^4\,(1-\tau)^4} \qquad K_4 = \frac{p\,\tau^5}{(1-\tau)^4} \qquad (d$$

$$K_5 = \frac{p^2\,\tau^2}{p\,(1-\tau)} \qquad K_5 = \frac{p\,\tau^2}{1-\tau} \qquad (e$$

Las reacciones 2, 3, 4 y 5 se producen independientemente, pero cada una de ellas simultáneamente con la 1; por lo tanto, para cada temperatura quedan fijados los valores de p y τ en el equilibrio.

Dibujemos en el plano $p\tau$ y en la región $o \leqq \tau \leqq 1$, las gráficas de las ecuaciones a, b, c, d y e. Las gráficas de b y c son las rectas paralelas b' y c'; las gráficas de a y e son las cúbicas semejantes a' y e', y la gráfica de d es una curva de 6°, grado d' que pasa por el punto de intersección de c' y e', por cuanto el equilibrio 5 puede obtenerse por superposición de los equilibrios 3 y 4.

Las 5 gráficas dibujadas dividen, el plano en 11 regiones 1, 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6 y 7, para cada una de las cuales se puede determinar el sentido de las 5 reacciones

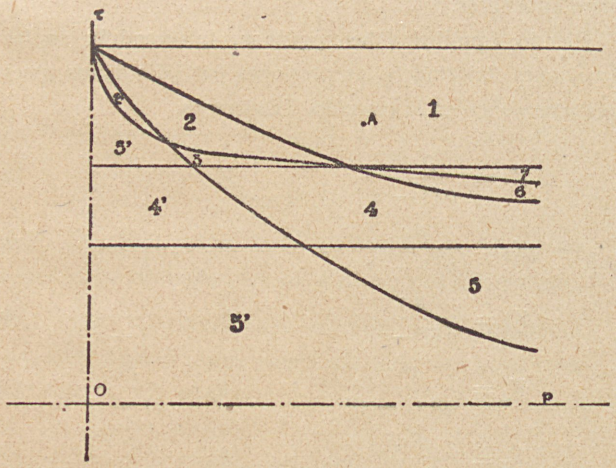

Fig 29.

anteriores, y, por lo tanto, determinar la naturaleza de los productos que se obtienen.

Por ejemplo, si p y τ son tales que el punto representativo A está en la región 1, donde τ es mayor que todos los valores correspondientes a los equilibrios, todas las reacciones se producirán en el sentido de la disociación del CO y se obtendrá como productos C y cementita (Fe_3C); en cambio, en la región 5 las reacciones serán:

$$2\,CO \longrightarrow C + CO_2$$

$$3\,FeO + CO_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + CO$$

$$Fe + CO_2 \longrightarrow FeO + CO$$

$$Fe_3C + 4\,CO_2 \longrightarrow 3\,FeO + 5\,CO$$

$$Fe_3C + CO_2 \longrightarrow 3\,Fe + 2\,CO$$

y se tendrá C y Fe_3O_4, etc.

184. *Representar gráficamente la variación del calor específico a presión constante* C_p *del aire dado por la expresión*

$$C_p = 0{,}237\left(1 - \frac{61710\,p}{T^3}\right)^{-\frac{2}{3}}$$

para las temperaturas

— 50° C, — 100° C, — 120° C, — 130° C.

(La presión p varía de 10 a 70 atmósferas.)

185. *Representar gráficamente la cantidad de calor* q *del agua en función de la temperatura, y determinar gráficamente el calor específico del agua.*

SOLUCIÓN.—El valor de q está dado por la fórmula

$$q = t + 2.10^{-5} t^2 + 3.10^{-7} t^3.$$

En el sistema de coordenadas $t\,q$ representemos la parábola cúbica

$$Q = 2.10^{-5} t^2 + 3.10^{-7} t^3,$$

cuyas ordenadas nos representan los valores que hay que sumar a t para obtener el valor de q.

El calor específico c

$$c = \frac{dq}{dt} = 1 + 4.10^{-5} t + 9.10^{-7} t^2 = 1 + \frac{dQ}{dt},$$

se obtendrá agregando a la unidad el coeficiente angular, medido con su módulo correspondiente, de la tangente a la curva anterior en el punto de abscisa t.

En el gráfico está indicada la construcción para $t = 150^o$ (punto A), obteniendo $c = 1{,}026$. En el gráfico están además indicadas punteadas las rectas de ecuación

$$Q = 0{,}013\, t$$

y

$$c = 0{,}013$$

que corresponden cuando se toma para q la fórmula aproximada

$$q = 1{,}013\, t.$$

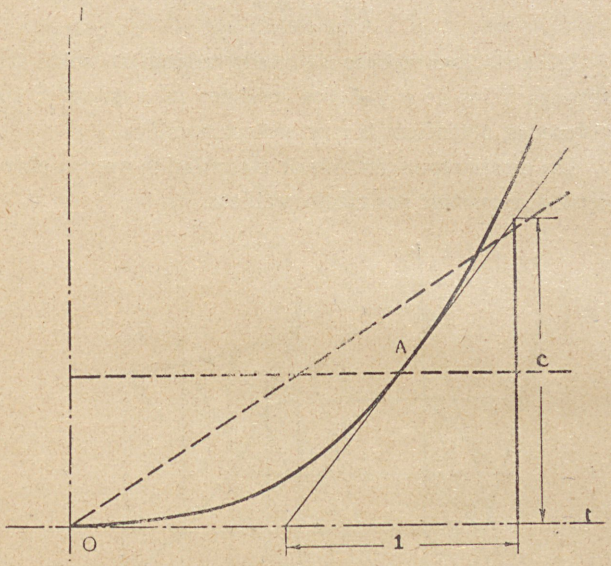

Fig. 30.

186. *Representar en el plano* p v *la variación de la presión y temperatura de 1 kg. de gas, que partiendo del estado inicial* $p_1 v_1$, *llega, por una compresión politrópica de ley* $p v^n = C$ *a un volumen* v_2.

SOLUCIÓN.—La representación puede hacerse calculando los valores de p y T correspondientes a varios valores de v,

que satisfacen las ecuaciones

$$p\,v^n = p_1\,v_1^{\,n}$$

y

$$p\,v = R\,T.$$

Llevando esos valores de v con módulo m_1 sobre las abscisas, y los de p y T con módulos m_2 y m_3 sobre las ordenadas, obtenemos la representación gráfica.

Las curvas representativas de esa variación pueden obtenerse directamente por medios gráficos.

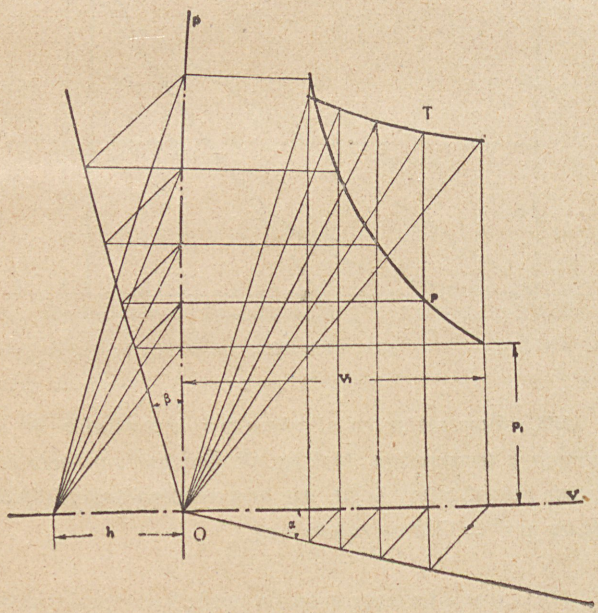

Fig. 31.

La primera se obtiene por la construcción de Bauer, tomando los ángulos α y β, tales que $(1 + \operatorname{tg} \alpha)^n = 1 + \operatorname{tg} \beta$.

Para $n = 1{,}1$ y $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}25$; $\operatorname{tg} \beta = 0{,}278$.

La segunda curva se obtiene por construcciones gráficas de cuartas proporcionales entre p, v y R, representándose este último valor por un segmento h medido con un módulo $\frac{m_1 m_2}{m_3}$.

§ 12. Funciones y curvas trascendentes.

187. *Representar gráficamente la fórmula empírica de Van der Waals para la tensión del vapor en función de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—La fórmula es, para todas las sustancias,

$$\log \frac{p_c}{p} = f \frac{T_c - T}{T},$$

donde p es la presión, p_c la presión cítica, T la temperatura absoluta, T_c la temperatura crítica y f una constante. Utilizando la presión reducida

$$\pi = \frac{p}{p_c}$$

y temperatura reducida

$$\theta = \frac{T}{T_c},$$

la fórmula se transforma en

$$\log \pi = f\left(1 - \frac{1}{\theta}\right).$$

Para $O \leq \theta \leq 1$ se obtiene $O \leq \pi \leq 1$, y la gráfica es una rama ascendente.

En el gráfico se adoptó para f el valor medio 3,1.

Utilizando coordenadas cartesianas ortogonales $\theta\,\pi$, la gráfica es la rama $O\,A$, mientras que si se utilizan coorde-

nadas semilogarítmicas $x\,y$

$$x = 0$$

$$y = \log \pi.$$

La gráfica es la rama de hipérbola equilátera de ecuación

$$y = f\left(1 - \frac{1}{x}\right) \qquad (o < x \leq 1)$$

que tienen las asíntotas paralelas a los ejes coordenados, el centro en el punto (o f) y pasa por el punto (1,0).

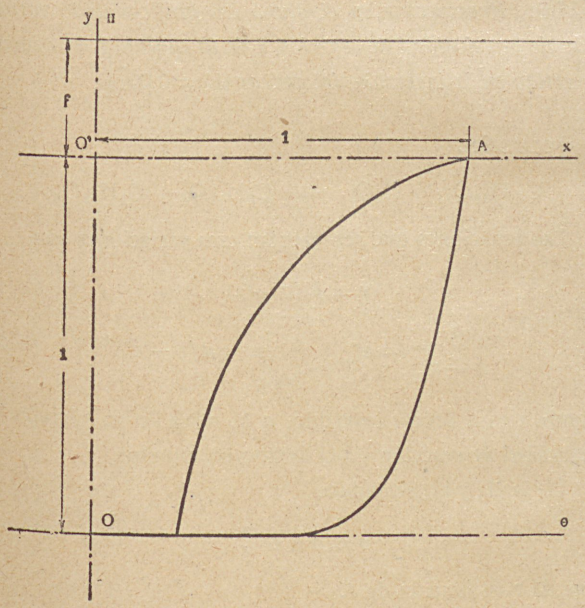

Fig. 32

188. *Representar en papel coordenado semilogarítmico la variación del coeficiente de solubilidad del* $(NO_3)_2Ba$ *en función de la temperatura, dada por la fórmula*

$$\log S = 0{,}7207 + 1{,}2495\left(\frac{t}{100}\right) - 0{,}4307\left(\frac{t}{100}\right)^2.$$

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la parábola ordinaria de ecuación

$$y = 0{,}7207 + 1{,}2495\,x - 0{,}4307\,x^2.$$

189. *Representar en el plano las gráficas de la variación de la velocidad de reacción y de la cantidad de azúcar invertido en la inversión del azúcar* (K = 0,0014).

SOLUCIÓN.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Las ecuaciones que representan esas variaciones son

$$v = K(a - x) \qquad [1]$$

$$\frac{a}{a - x} = e^{kt} \qquad x = a(1 - e^{-kt}) \qquad [2]$$

donde x es el azúcar invertido, a la masa activa inicial, v la velocidad de reacción y t el tiempo en minutos.

De la [1] y [2] se deduce

$$v = a\,K\,e^{-kt} \qquad [3]$$

que da v en función de t.

Adoptando un sistema de coordenadas cartesianas orto-

gonales, y midiendo v sobre las abscisas y x en las ordenadas, la ecuación [1] representa la recta AB $(O \leq x < a)$.

Midiendo sobre los mismos ejes el tiempo sobre las abscisas y x ó v en las ordenadas, las ecuaciones [2] y [3] representan las exponenciales OM y A_1N, respectivamente $(t \geq 0)$.

Construída la OM, la A_1N, puede obtenerse gráfica-

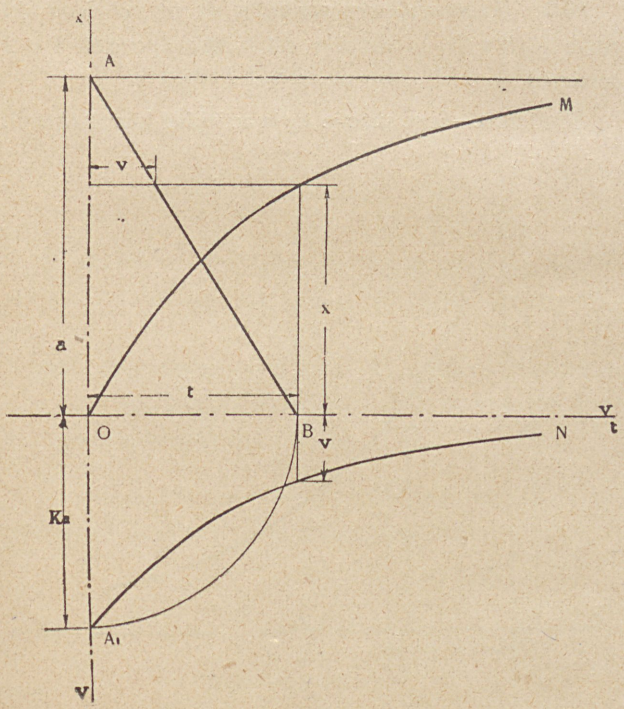

Fig. 33.

mente mediante la recta AB, puesto que para cualquier valor de t la ordenada de A_1N es la abscisa de AB correspondiente a la ordenada de OM para ese valor de t.

La exponencial A_1N tiene por asíntota el eje de las abscisas y la OM la recta $x = a$.

Para mayor claridad, en la figura se han tomado los valores de v de la [3] hacia abajo.

190. *Representar la variación de la actividad del radio* A (R a A) *en función del tiempo (período* T = 3 *minutos).*

SOLUCIÓN.—Si se supone x_0 la actividad inicial ($t = 0$),

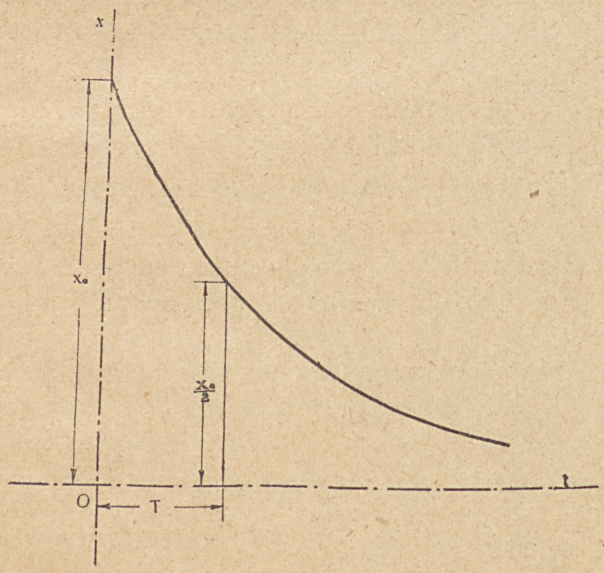

Fig. 34.

la actividad x es

$$x = x_0 e^{-\lambda t} \qquad (t \geqq 0)$$

siendo λ la constante de radioactividad que se deduce conociendo T, que es el tiempo para el cual $x = \frac{x_0}{2}$, luego

$$\frac{1}{2} = e^{-\lambda T}$$

$$l.2 = \lambda T \qquad \lambda = \frac{l.2}{T}.$$

En este caso,

$$\lambda = \frac{0{,}69315}{3 \times 60} = 3{,}85.10^{-2} \text{ seg}^{-1}.$$

La gráfica es una rama de exponencial de asíntota al eje de las abscisas y que pasa por el punto $(O\, x_0)$.

191. *Representar en el plano las gráficas de la variación de la velocidad de reacción* v *y de la masa activa* x *en una reacción bimolecular* (a $\neq$ b).

SOLUCIÓN.—Se trata de representar la parábola de ecuación $v = K(a - x)(b - x)$ y las exponenciales

$$x = a\,b \frac{e^{K\,t\,(b-a)} - 1}{b\,e^{K\,t\,(b-a)} - a}$$

$$v = \frac{K(a-b)^2\, a\, b\, e^{K\,t\,(b-a)}}{(b\,e^{K\,(b-a)} - a)^2}.$$

192. *Determinar las ecuaciones de las gráficas representativas de las evoluciones a volumen constante y presión constante en el plano* T S *para los gases perfectos.*

SOLUCIÓN.—De la ecuación que da la entropia

$$S = c_p \, l.v + c_v \, l.p + S_0$$

y de la función de estado

$$p\,v = R\,T,$$

y recordando que

$$c_p - c_v = A\,R,$$

se deduce, eliminando p,

$$S = c_v \, l\,T + A\,R\,l.v + S_0, \qquad [1]$$

y eliminando v,

$$S = c_p \, l.T - A\,R\,l.p + S_0, \qquad [2]$$

donde S_0 son constantes arbitrarias.

En el plano $T\,S$, midiendo las abscisas con módulo m_1 y las ordenadas con módulo m_2, es decir, haciendo

$$x = m_1 \, S$$

$$y = m_2 \, T$$

la ecuación [1] para $v =$ const. es

$$x = m_1 \, c_v \, l.y + \mathrm{K},$$

y la ecuación [2] para $p =$ const. es

$$x = m_1 \, c_p \, l.y + \mathrm{K};$$

por lo tanto, en el plano TS las gráficas de las evoluciones de volumen constante y de presión constante son exponenciales. Además, para igual ordenada, los puntos de las gráficas de dos evoluciones a volumen constante o presión constante están a una distancia constante. Por último, las gráficas de las evoluciones a volumen constante y presión constante que pasan por un punto, son semejantes. El eje de semejanza es la paralela al eje de las ordenadas que pasa por el punto de intersección, y la razón de semejanza es el factor $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}4$ para los gases biatómicos.

Con estas propiedades se construye fácilmente en el plano TS un ábaco cartesiano de los gases que permita obtener p y v.

193. *Representar gráficamente la variación de la entropia del vapor de agua en función de la temperatura.*

SOLUCIÓN.—La entropia S de 1 kg. de vapor a la temperatura t se compone de la entropia del líquido S' y del aumento de entropia durante la evaporación que es $\frac{r}{T}$.

El valor de S' es

$$S' = 2{,}333 \log \frac{T}{273} = 2{,}333 \log \left(1 + \frac{t}{273}\right) \qquad [1]$$

siendo T la temperatura absoluta, suponiendo $S' = 0$ para $t = 0^{\circ}$ C

$$\frac{r}{T} = \frac{606{,}5 - 0{,}708\,t}{T} = \frac{799{,}8}{T} - 0{,}708$$

$$\frac{r}{T} = \frac{399{,}8}{t + 273} - 0{,}708\,. \qquad [2]$$

En el sistema de coordenadas $t\,S$, la fórmula [1] representa una curva logarítmica que pasa por el origen y que tiene por asíntota la paralela al eje de las ordenadas de abscisa — 273.

La fórmula [2] representa una hipérbola equilátera de

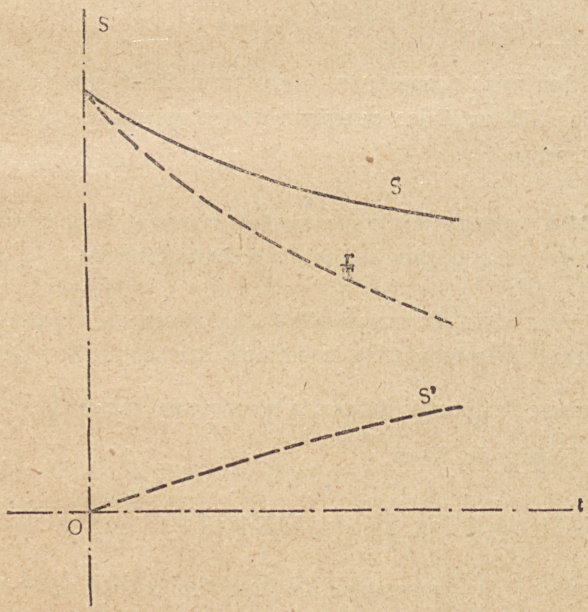

Fig. 35.

asíntotas paralelas a los ejes y de centro (— 273, — 0,708) y que pasa por el punto (O, 2,1783).

Construídas las dos curvas en la región $t \geq 0$, se obtiene fácilmente la curva S representativa de la variación de la entropía del vapor en función de la temperatura.

194. *Calcular gráficamente los valores de la presión del vapor de agua por la fórmula de Regnault.*

SOLUCIÓN.—La fórmula es

$$\log p = a + b\,\alpha^{\tau} + c\,\beta^{\tau},$$

donde a, b, c, α, β son constantes, y la presión en milímetros, $\tau = t - t_0$, siendo t_0 una temperatura inicial. Los valores de las constantes son $a = 4{,}73937$

$$\log b\,\alpha^{\tau} = 0{,}61174 - 0{,}0032745\,t \qquad (b\,\alpha^{\tau} < 0)$$

$$\log c\,\beta^{\tau} = -1{,}86801 + 0{,}006865\,t \qquad (c\,\beta^{\tau} > 0)$$

para $\qquad 0^{\circ} \leq t \leq 100^{\circ}$

y para $\qquad 100^{\circ} \leq t \leq 200^{\circ} \qquad a = 6{,}264035$

$$\log b\,\alpha^{\tau} = 0{,}65931 - 0{,}0016561\,t \qquad (b\,\alpha^{\tau} < 0)$$

$$\log c\,\beta^{\tau} = 0{,}02076 - 0{,}0059507 \qquad (c\,\beta^{\tau} < 0)$$

Para el cálculo gráfico de p, dibujemos en papel coordenado semilogarítmico los segmentos de rectas

$$y = 0{,}61174 - 0{,}0032745\,x \qquad (0 \leq x \leq 100)$$

$$y = 0{,}65931 - 0{,}0016561\,x \qquad (100 \leq x \leq 200)$$

$$y = -1{,}86801 + 0{,}006865\,x \qquad (0 \leq x \leq 100)$$

$$y = 0{,}02076 - 0{,}0059507\,x \qquad (100 \leq x \leq 200)$$

por lo tanto, para cada valor de t, las ordenadas de las rectas medidas sobre la escala logarítmica darán, como cota, los valores de $b\alpha^{\tau}$ y $c\beta^{\tau}$, que sumados con su signo al valor de a correspondiente, obtendremos el valor de $\log p$, el cual a su vez medido sobre la escala logarítmica, dará, como cota, el valor de p.

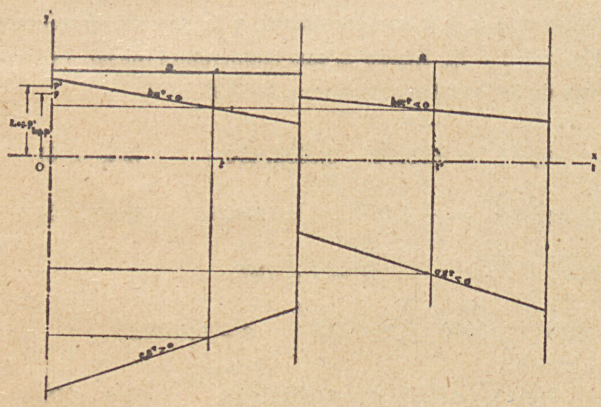

Fig. 36.

195. *Representar en papel coordenado logarítmico las isotérmicas y adiabáticas de los gases perfectos.*

SOLUCIÓN.—Haciendo

$$\log p = y$$
$$\log v = x$$

las isotérmicas $p\,v =$ constante están representadas por las rectas

$$x + y = \text{const.},$$

y las adiabáticas $p\,v^{1,4} =$ constante por las rectas

$$y + 1{,}4\,x = \text{const.}$$

196. *Representar en papel coordenado semilogarítmico la velocidad de reacción y la masa activa presente en una reacción monomolecular, en función del tiempo.*

SOLUCIÓN.—Las funciones a representar son

$$X = x_0\,e^{-kt}$$
$$v = k\,x_0\,e^{-kt}$$

luego haciendo $t = x$

$$\log X = Y$$
$$\log v = y$$

las ecuaciones de las gráficas serán

$$Y = \log x_0 \quad - 0{,}4343\ kx$$
$$y = \log k\,x_0 - 0{,}4343\ kx$$

es decir, rectas paralelas.

197. *Representar gráficamente la isotérmica de un gas que obedece a la ecuación de Dieterici*

$$p(v - b) = RT\, e^{-\frac{A}{RTv}}$$

198. *Representar la hélice cilíndrica de ecuación*

$$x = a \cos \frac{w}{a}$$

$$y = a \operatorname{sen} \frac{w}{a}$$

$$z = w$$

donde $a = \frac{2\pi}{16}$ *y colocar sobre el punto de parámetro* w *el elemento químico de peso atómico* w *(tornillo telúrico).*

199. *Representar sobre la espiral de Arquímedes* $\rho = \omega$ *(coordenadas polares) los cuerpos simples, tomando* $\rho = \sqrt{m}$ *siendo* m *el peso atómico.*

200. *Determinar, por medio de abacos, los parámetros térmicos de los vapores húmedos.*

SOLUCIÓN. — Los parámetros térmicos de los vapores húmedos son: la presión p, el volumen v, la temperatura t, la entropía S, la energía interna U, el contenido de calor J y el título de vapor x.

Estos 7 parámetros los determinaremos mediante dos abacos cartesianos, uno en el plano pv y otro en el plano TS.

Indicaremos con un ápice los datos referentes al líquido y con dos ápices los correspondientes al vapor seco.

1.º Construímos en el plano $p\,v$ la curva s-representativa de $f(p\,v'') = 0$, mediante los datos consignados en los manuales.

Por ser, despreciando $v' : x = \frac{v}{v''}$ las curvas de igual título $x =$ const., se obtienen de la curva s por semejanza de razón x y de eje de semejanza, el eje de las presiones.

Además, siendo ρ el calor de evaporación interno, se tiene para cada valor de p

$$U = U' + \rho\,x = U' + \rho\,\frac{v}{v''}$$

por lo tanto, puede calcularse fácilmente el incremento de v para un incremento dado de U, con lo cual se pueden determinar los puntos de las curvas isodinámicas $U =$ const.

Si a los dos haces de curvas construídas se agregan los dos sistemas de rectas paralelas a los ejes y se acotan las líneas, se obtiene un abaco que permite calcular los parámetros p, v, t, x, U, dado dos cualesquiera de ellos que no sean p y t, cuya interdependencia, para los vapores, es fija.

2.º Se construyen en el plano $T\,S$ las curvas s' y s'' representativas de $f(T\,S') = 0$ y $f(T\,S'') = 0$, mediante los datos consignados en los manuales.

Además, siendo r el calor total de evaporación, se tiene

$$x = \frac{S - S'}{S'' - S'}$$

$$J = J' + x\,r = J' + \frac{S - S'}{S'' - S'}\,r$$

y se calculan fácilmente los incrementos de S correspondientes a incrementos dados de x y de J, con lo cual se pueden determinar los puntos de las curvas de título constante $x =$ const. y de contenido de calor constante $J =$ const.

Si a los dos haces de curvas construídas se agregan los dos sistemas de rectas paralelas a los ejes y se acotan las líneas, se obtiene un abaco que permite calcular los parámetros p, t, S, x, J, dado dos cualesquiera de ellos que no sean p y t. Con los dos abacos así construídos se pueden determinar todos los parámetros, dados dos cualesquiera de ellos que no sean p y t o U y J.

§ 13. Nomogramas.

201. *Construir un nomograma para calcular la composición de una mezcla de cloruros, sódico y potásico, conociendo su peso* a *y el peso* p *del precipitado de* $AgCl$ *que con ella se obtiene.*

SOLUCIÓN.—Las ecuaciones que resuelven el problema son:

$$x + y = a \qquad [1]$$

$$m x + n y = p \qquad [2]$$

siendo x e y las cantidades de $NaCl$ y KCl y $m = 2{,}4519$ y $n = 1{,}9225$.

Estas dos ecuaciones son del tipo

$$f_1 + f_2 = f_3,$$

ecuación general que admite representación mediante un abaco de tres rectas paralelas.

Sobre una de ellas tomaremos a partir de un punto como origen una escala

$$u = m_1 f_1 \quad \text{de módulo} \quad m_1$$

y sobre la otra, en la que para mayor comodidad tomaremos por origen el punto de intersección con la normal a la anterior por el origen, otra escala

$$v = m_2 f_2 \quad \text{de módulo} \quad m_2$$

lo que nos da

$$\frac{n}{m_1} + \frac{v}{m_2} = f_3$$

ecuación que tomando por ejes de coordenadas paralelas las 2 rectas que contienen las escalas, se puede demostrar que definen un punto de coordenadas cartesianas (respecto a la recta que une los orígenes y la paralela a las escalas por el punto medio de dicho segmento)

$$x = \delta \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \qquad y = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} f_3$$

(δ es la mitad del segmento que une los orígenes).

Por tanto, la tercera escala será una paralela a las anteriores a la distancia x del origen y de módulo

$$m_3 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Aplicando estos resultados al caso concreto de las ecuaciones [1] y [2], haremos para la [1]

$$m_1 = m_2$$

$$u = m_1 x \qquad v = m_1 y$$

$$\frac{u}{m_1} + \frac{v}{m_1} = a \qquad x = 0 \qquad m_3 = \frac{m_1}{2}$$

Para la [2]

$$m_1 = \frac{m'_1}{m} \qquad m_2 = \frac{m'_1}{n}$$

$$u = m_1 m x = m'_1 x \qquad v = m_1 n y = m'_1 y$$

y la ecuación [2] se transforma en

$$\frac{u}{m'_1} + \frac{v}{m'_1} = p$$

$$x = -\delta \frac{m-n}{m+n} = -0{,}121\,\delta$$

$$m_3 = \frac{m'_1}{m+n} = 0{,}2286\, m'_1.$$

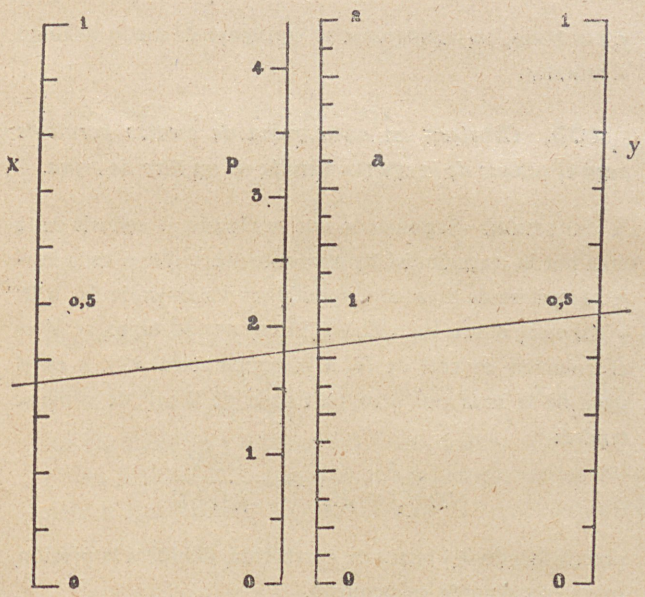

Fig. 37.

202. *Construir un nomograma para calcular el poder calorífico* (p) *de un carbón en función del contenido en* C (c)

e H (h) *de 1 gramo del combustible mediante la fórmula*

$$p = 11140\,c + 37500\,h - 3000.$$

SOLUCIÓN.—La ecuación

$$11140\,c + 37500\,h = p + 3000$$

es del tipo general

$$f_1 + f_2 = f_3$$

y, por tanto, su nomograma se construye de modo análogo al anterior.

203. *Construir un nomograma de escalas paralelas para el cálculo de la urea contenida en un litro de orina.*

SOLUCIÓN.—Suponiendo que se efectúe el análisis de la urea por la reacción del hipobromito de sodio, a cada molécula gramo de urea corresponde un volumen de N_2 a 0° y 760 mm., o sea $V_0 = 22{,}412$ litros; por lo tanto, si V es el volumen en cm³ de N_2 a la temperatura T y x es el peso de la urea por litro, partiendo de 2 cm³ de orina se tendrá:

$$\frac{x}{500\,[CON_2H_4]} = \frac{273\,V}{22{,}412\,T}$$

prescindiendo del factor de corrección, debido a la presión, que generalmente es pequeño.

De la ecuación anterior se deduce, siendo $[CON_2G_4] = 60$

$$\frac{x}{13{,}4} = \frac{V}{10} \cdot \frac{273}{T}.$$

Adoptando sobre las escalas paralelas

$$u = m_1 \log \frac{V}{10}$$

$$v = m_2 \log \frac{273}{T}$$

la ecuación del punto de cota x es

$$\log \frac{x}{13{,}4} = \frac{n}{m_1} + \frac{v}{m_2}$$

y sus coordenadas cartesianas son

$$X = \delta \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \log \frac{x}{13{,}4}$$

luego esos puntos están dados por una escala logarítmica de módulo $m_3 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ y cuyo sostén es un eje paralelo a los coordenados a la distancia X del origen.

En la figura 38 tomamos $m_2 = 4\, m_1$ adoptando los límites para V (6 a 30 cm³), T (—10° C. a 40° C.) y U (cantidad de urea) (7 a 40 por 1.000).

204. *Construir un nomograma para hallar la corrección de pesada en el vacío en función de la densidad de las pesadas y del objeto suponiendo 1,20 mgrs. el peso de un centímetro cúbico de aire.*

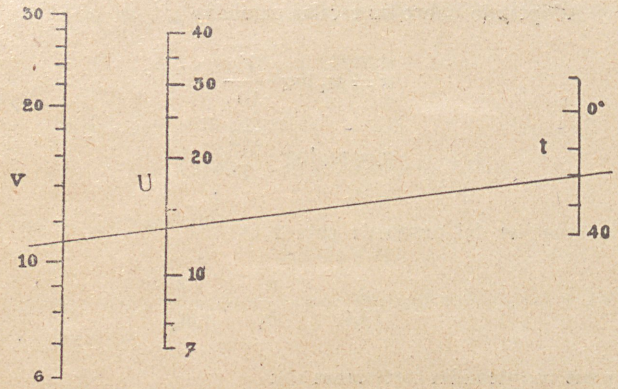

Fig. 38

SOLUCIÓN.—Llamando P al peso del cuerpo en el vacío y D a su densidad, Q al peso en el aire y δ a la densidad de las pesas, estableceremos, cumpliendo el Principio de Arquímedes y la Ley de equilibrio de la balanza,

$$P - 1{,}20\,\frac{P}{D} = Q - 1{,}20\,\frac{Q}{\delta}$$

$$P = Q\,\frac{1 - \dfrac{1{,}20}{\delta}}{1 - \dfrac{1{,}20}{D}}$$

y aproximadamente

$$P = Q\left(1 - \frac{1{,}20}{\delta}\right)\left(1 + \frac{1{,}20}{D}\right) = Q\left(1 + \frac{1{,}20}{D} - \frac{1{,}20}{\delta}\right)$$

$$P - Q = Q\left(\frac{1{,}20}{D} - \frac{1{,}20}{\delta}\right) \quad K = \frac{P - Q}{Q} = \frac{1{,}20}{D} - \frac{1{,}20}{\delta}$$

que da la corrección en mgrs. que hay que añadir o restar por cada gramo del peso en el aire.

Esta ecuación como del tipo

$$f_1 + f_2 = f_3$$

puede representarse por un ábaco de 3 rectas paralelas de fácil construcción.

205. *Construir un nomograma para la determinación del peso molecular por la refractometría.*

SOLUCIÓN.—La fórmula que se usa es

$$R = \frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

donde R, M, d y n son variables.

Escribiendo esa fórmula

$$R\,d = M \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

se ve que si tomamos sobre los ejes coordenados

$$n = m_1 \log R = m_1 \log M$$

$$V = m_2 \log d = m_2 \log \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

las rectas que unen los puntos de cotas R y d con la que une los puntos de cotas M y n, se encuentren en puntos de un eje paralelo a los coordenados a la distancia $X = \delta \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$ del origen.

En la figura tomamos $m_1 = 2\,m_2$, resultando $X = -\frac{\delta}{3}$, dibujando las escalas de R y M entre los límites 1 a 100 y la de d entre 0,2 y 2 y la de n entre 1,3 y 1,6.

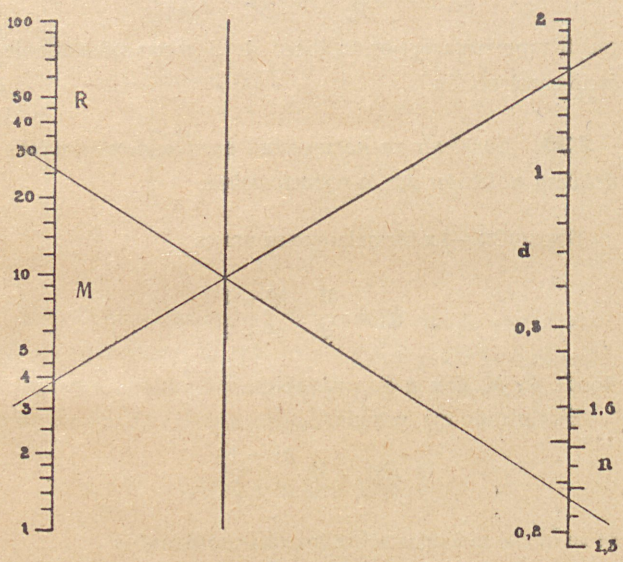

Fig. 39

206. *Construir un nomograma para la determinación de los pesos moleculares, por los métodos de la crioscopia y de la ebulliscopia.*

SOLUCIÓN.—La fórmula que se emplea es

$$M = K\,\frac{100\,p}{P\,\Delta\,t}$$

siendo K constantes características de los disolventes (límite de 1 a 150), p el peso de la sustancia disuelta (de 0,10 a 1), P el peso del disolvente (de 1 a 100) y Δt el descenso del punto de congelación (crioscopia) o la elevación del punto de ebullición (ebulliscopia) (de 0,1 a 5), M el peso molecular buscado.

207. *Construir un nomograma que permita determinar los parámetros térmicos principales de los gases perfectos.*

SOLUCIÓN.—Si v es el volumen, p la presión, T la temperatura absoluta y S la entropía de un gas perfecto, se tiene el sistema de dos ecuaciones y cuatro variables

$$p\,v = R\,T$$
$$S = S_0 + c_p\,l.v + c_v\,l.p$$

donde R es la constante de los gases, c_v y c_p los calores específicos a volumen y presión constante respectivamente y S_0 una constante arbitraria. Tomando logaritmos en la primera ecuación y pasando a logaritmos decimales en la segunda

$$\log v + \log p - \log R\,T = 0$$
$$c_p \log v + c_v \log p - M\,(S - S_0) = 0$$

donde $M = 0{,}4343$ es el factor de conversión de logaritmos neperianos a decimales.

Las dos ecuaciones anteriores pueden representarse por nomogramas de puntos alineados de escalas paralelas y comunes

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = 0 \\ y_1 = m_1 \log v \end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{l} x_2 = d \\ y_2 = m_2 \log p \end{array}\right\}$$

y entonces las escalas de T y S serán: la escala logarítmica

$$\left.\begin{aligned} x_3 &= \frac{m_1 d}{m_1 + m_2} \\ y_3 &= \frac{m_1 m_2 \log R T}{m_1 + m_2} \end{aligned}\right\}$$

y la escala métrica

$$\left.\begin{aligned} x_4 &= \frac{m_1 d}{m_1 + k m_2} \\ y_4 &= \frac{m_1 m_2 M (S - S_0)}{c_v (m_1 + k m_2} \end{aligned}\right\}$$

donde k es la razón de los calores específicos.

Las constantes que aparecen en las fórmulas anteriores dependen de la masa de gas y de las unidades que se adoptan; así, si suponemos una masa de gas equivalente a la molécula kilogramo (peso en kg. igual al peso molecular del gas o al peso molecular aparente de la mezcla, supuesta gas perfecto) y medimos la presión en atmósferas, el volumen en m³ y la entropia y los calores específicos en calorías grandes por grado, tenemos

$$R = 0{,}082, \qquad c_v = 5, \qquad c_p = 7$$

Con esas constantes y unidades construímos en la figura 40 el nomograma de este sistema de ecuaciones, adoptando $d = 2\,m_1 = 2\,m_2$ y construyendo la escala de v de 0,3 a 30 m³, la de p de 0,5 a 50 atmósferas, la de T de 100 a 5000 grados absolutos y S de — 15 a 15 unidades. Esas

escalas se han construído a partir del dato inicial

$p = 1$ at. $\quad v = 22{,}4$ m³ (volumen molecular)

$T = 273$ (0° C) $\quad S = 0$

Con el nomograma así construído se pueden determinar los valores de la energía interna U y el contenido de calor J multiplicando los valores de T por c_v y c_p respectivamente, es decir, por 5 y 7 calorías por grado. En la figura se ve que para $v = 12$ m³ y $p = 8{,}5$ atmósferas $S = 6{,}4$ y $T = 1240$ y por lo tanto $U = 6200$ y $J = 8680$ cal. Si en lugar de molécula kilogramo de gas se supone que evolu-

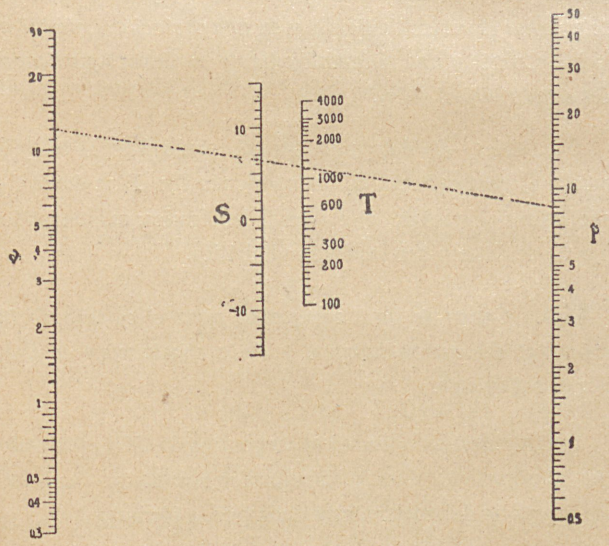

Fig. 40.

ciona un kg. para obtener los parámetros térmicos en este

caso, hay que dividir los valores de v, S, U y J por el peso molecular real del gas o aparente de la mezcla.

208. *Determinar, con el nomograma de los gases perfectos, la variación* ΔL *de trabajo, en calorías, y de calor* ΔQ *entre dos estados en las evoluciones: isométricas, isobáricas, isotérmicas e isoentrópicas de 1 kg. de gas.*

SOLUCIÓN.—Se aplica la ecuación general $\Delta Q = \Delta L + \Delta U$, dividiendo los datos v, S, U por el peso molecular.

209. *Mediante el nomograma de los gases perfectos, determinar la variación de* p *y* v *en una evolución isotérmica* (p v = Const) *y una adiabática* ($p\,v^{1,4}$ = Const.) *partiendo del estado inicial* $p_1\,v_1$.

SOLUCIÓN.—Se determina para el estado $p_1\,v_1$ la temperatura T_1 y la entropía S_1. Manteniendo fijo T_1 se determinan las variaciones de p y v en la isotérmica; manteniendo fijo S_1 se determinan las de la adiabática.

210. *Construir un nomograma para el cálculo de la superficie del cuerpo humano y de la eliminación de* CO_2 *por el organismo.*

SOLUCIÓN.—La cantidad M en gramos de CO_2 eliminado por el organismo durante una hora y por metro cuadrado de superficie del cuerpo, está dada por la fórmula

$$M = \frac{E}{S} \qquad [1]$$

donde E es el CO_2 eliminado durante una hora por todo el organismo, y S la superficie del cuerpo en metros cuadrados y que se calcula, a su vez, por la fómula

$$S = 0{,}007184\, H^{0{,}725}\, P^{0{,}425} \qquad [2]$$

donde H es la altura del cuerpo en centímetros y P el peso en kilogramos. Para construir el nomograma de las fórmulas [1] y [2], tomemos sobre los ejes paralelos los puntos de cota P y H medidos por escalas logarítmicas de módulos m_1 y m_2, es decir

$$u = m_1 \log P$$

$$v = m_2 \log H$$

luego la ecuación de los puntos de cota S es

$$\frac{0{,}425}{m_1}\, u + \frac{0{,}725}{m_2}\, v = \log \frac{S}{0{,}007184}.$$

Las coordenadas cartesianas de esos puntos son

$$X = \delta\, \frac{17\, m_1 - 29\, m_2}{17\, m_1 + 29\, m_2}$$

$$Y = \frac{40\, m_1\, m_2}{17\, m_1 + 29\, m_2} \log \frac{S}{0{,}007184}$$

por lo tanto, los puntos de cota S están sobre una escala logarítmica de módulo $m_3 = \dfrac{40\, m_1\, m_2}{17\, m_1 + 29\, m_2}$ y de sostén una recta paralela a los ejes coordenados a la distancia X del origen.

En cuanto a la ecuación [2], escribiéndola en la forma

$$\frac{E}{0{,}007184\,M} = \frac{S}{0{,}007184}$$

y adoptando sobre otros ejes coordenados los puntos de cota M y E medidos por escalas logarítmicas de módulos m'_1 y m'_2

$$u' = m'_1 \log M$$

$$v' = m'_2 \log \frac{E}{0{,}007184}$$

los puntos de cota S tendrán por ecuación

$$\frac{u'}{m'_1} - \frac{v'}{m'_2} + \log \frac{S}{0{,}007184} = 0$$

y sus coordenadas cartesianas serán

$$X' = \delta' \frac{m'_1 + m'_2}{m'_1 - m'_2}$$

$$Y' = \frac{m'_1\, m'_2}{m'_1 - m'_2} \log \frac{S}{0{,}007184}$$

y si queremos que la escala de S coincida con las ya construídas debe tenerse

$$\frac{m'_1\, m'_2}{m'_1 - m'_2} = m_3$$

$$X' = X + d,$$

siendo d la distancia entre los orígenes de los sistemas XY y $X'Y'$.

En la figura hemos adoptado

$$m_1 = 2\, m_2 = m'_1$$

$$\delta' = \frac{\delta}{4}$$

resultando, entonces,

$$m_3 = \frac{80}{63}\, m_2, \qquad m'_2 = \frac{80}{103}\, m_2$$

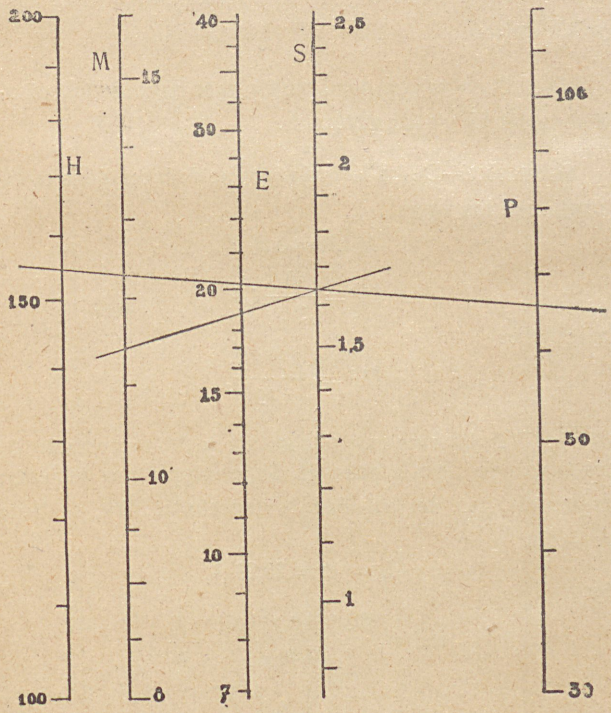

Fig 41

$$X = \frac{5}{63}\,\delta, \qquad d = \frac{41}{84}\,\delta,$$

con lo cual se construyeron los sostenes de las escalas. Construída la escala de H, P y M, las demás se construyeron por semejanzas. Los valores de P se limitaron entre 30 y 120 kilogramos, los de H entre 100 y 200 cm., los de E entre 7 y 40 gr., M entre 8 y 16 gr., resultando S entre 0,90 y 2,50 m².

211. *Construir un nomograma para calcular la velocidad media* U_0 *de las moléculas.*

SOLUCIÓN.—De las fórmulas que se deducen de la teoría einética de los gases,

$$M\,U^2 = 3\,R\,T$$

$$U_0^2 = \frac{8}{3\,\pi}\,U^2$$

se obtiene

$$U_0^2 = \frac{8\,R\,T}{\pi\,M},$$

donde T es la temperatura absoluta y R la constante de los gases referida a la masa M. Si se adopta una molécula gramo de gas de densidad δ respecto al aire, se tiene $R = 848$

$$Mg = m = 28{,}98\ \delta,$$

luego

$$U_0^2 = \frac{8 \times 848 \times 9{,}81}{28{,}98\,\pi}\,\frac{T}{\delta}$$

$$U_0 = 27{,}03\sqrt{\frac{T}{\delta}}$$

Midiendo sobre los ejes coordenados los valores de T y δ por escalas logarítmicas de módulos m_1 y m_2 respectivamente, es decir, haciendo

$$u = m_1 \log T$$
$$v = m_2 \log \delta,$$

se obtiene

$$2 \log \frac{U_0}{27{,}03} = \frac{u}{m_1} - \frac{v}{m_2},$$

ecuación del punto de cota U_0 y cuyas coordenadas cartesianas son

$$X = \delta \frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2}, \qquad Y = \frac{2\, m_1\, m_2}{m_2 - m_1} \log \frac{U_0}{27{,}03};$$

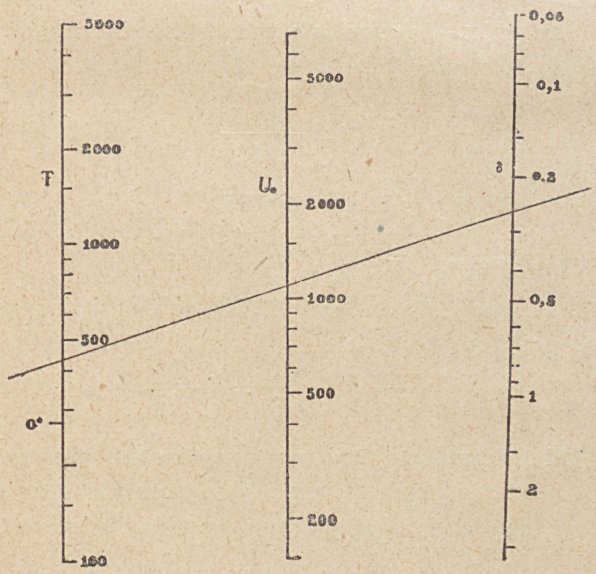

Fig. 42.

por lo tanto, los puntos de cota U_0 están sobre una escala logarítmica de sostén paralelo a los ejes coordenados y a la distancia X del origen y de módulo

$$m_3 = \frac{2\, m_1\, m_2}{m_2 - m_1}.$$

En la figura tomamos

$$m_1 + m_2 = 0, \quad \text{por lo tanto} \quad X = 0, \quad m_3 = m_1.$$

212. *Construir un nomograma para la determinación del peso molecular por los métodos fundados en la densidad de vapor.*

SOLUCIÓN.—La ecuación a representar es la función de estado de los gases, en su forma más general

$$p\,V = \frac{P\,R\,T}{M}$$

donde p, V, P, T y M son variables.

Escribiendo $R = \frac{p_0\, v_0}{T_0}$ donde $p_0 = 760$ mm., $V_0 =$ 22,412 litros y $T_0 = 273 = 0^{\circ}$ C., la ecuación anterior puede escribirse

$$\frac{M}{v_0}\,\frac{p}{p_0}\,\frac{T_0}{T} = \frac{P}{V}.$$

Si indicamos con d la masa específica del vapor a la temperatura y presión de la experiencia, con f el factor de corrección debido a la temperatura y presión, tendremos

$$P = V\,d \qquad [1]$$

$$\frac{T}{T_0} = f \frac{p}{p_0} \qquad [2]$$

$$f\,d = \frac{M}{V_0} \qquad [3]$$

por lo tanto, construyendo los nomogramas de 1 y 2 y luego, con las escalas auxiliares de f y d ya construídas, construiremos el nomograma de 3 que nos dará M en función de P, V, p y T. Tomando entonces

$$u' = m'_1 \log P \qquad u'' = m''_1 \log \frac{T}{T_0}$$

$$v' = m'_2 \log V \qquad v'' = m''_2 \log \frac{p}{p_0}$$

las escalas de d y f tendrán por sostén rectas paralelas a los ejes coordenados y a las distancias de los orígenes respectivos

$$X' = \delta' \frac{m'_1 + m'_2}{m'_1 - m'_2} \qquad X'' = \delta'' \frac{m''_1 + m''_2}{m''_1 - m''_2}$$

y de módulos

$$m_1 = \frac{m'_1\, m'_2}{m'_2 - m'_1} \qquad m_2 = \frac{m''_1\, m''_2}{m''_2 - m''_1},$$

luego siendo

$$u = m_1 \log d$$
$$v = m_2 \log f$$

la escala de M tendrá por sostén una recta paralela a los ejes coordenados a la distancia

$$X = \delta \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$$

del origen y de módulo

$$m_3 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

En la figura 43 se ha construído el nomograma para los límites de las variables: P entre 0,001 a 0,1 gr., V entre 1 y 100 cm³, p entre 700 y 780 mm., T entre 20° C. a 350° C. y M entre 10 y 1000.

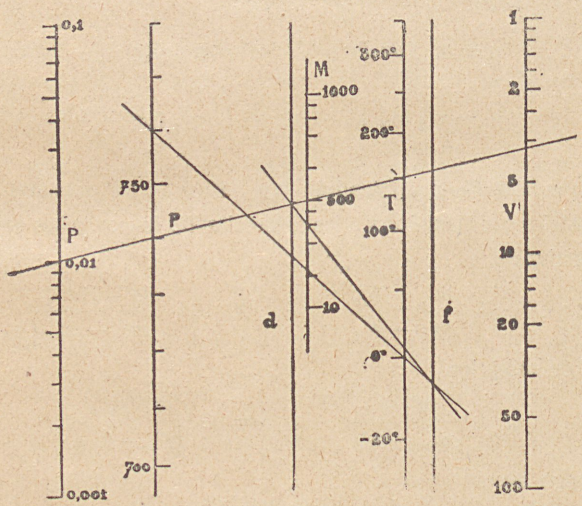

Fig. 43.

213. *Construir un nomograma que permita obtener las soluciones del sistema*

$$x + y + z = m \qquad [1]$$

$$a x + b y + c z = n \qquad [2]$$

SOLUCIÓN.—Este sistema indeterminado aparece cuando se quieren calcular las cantidades x, y, z de tres drogas que deben tomarse para formar cierto medicamento.

Tomemos sobre los ejes coordenados los valores de x e y medidos por escalas métricas de módulos m_1 y m_2, respectivamente. Se tendrá

$$u = m_1 x$$
$$v = m_2 y$$

Los puntos M cuya cota z satisfacen la ecuación [1], tienen por ecuación

$$m_2 u + m_1 v + m_1 m_2 (z - m) = 0$$

Los puntos M' cuya cota z satisface la ecuación [2], tienen por ecuación

$$m_2 a u + m_1 b v + m_1 m_2 (c z - n) = 0.$$

Si tomamos un punto fijo P de ccuación

$$p u + q v + r = 0$$

y determinamos los coeficientes p, q y r, tales que

$$\begin{vmatrix} m_2 & m_1 & m_1 m_2 (z - m) \\ m_2 a & m_1 b & m_1 m_2 (c z - n) \\ p & q & r \end{vmatrix} = 0$$

los puntos M y M' estarán siempre alineados con P y entonces, construído el nomograma de la ecuación [1] o [2], todas las soluciones comunes al sistema se obtendrán por medio de todas las rectas que pasan por P.

Los valores de p, q y r que satisfacen la condición anterior, son

$$p = K\, m_2\, (c - a)$$
$$q = K\, m_1\, (c - b)$$
$$r = K\, m_1\, m_2\, (n - m\, c)$$

Construyendo el nomograma de la ecuación [1], vemos que los puntos de cota z tienen por coordenadas cartesianas

$$X = \delta\, \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$$

$$Y = \frac{m_1\, m_2}{m_1 + m_2}\, (m - z)$$

es decir, esos puntos están sobre una escala métrica de módulo $m_3 = \dfrac{m_1\, m_2}{m_1 + m_2}$ y de sostén paralelo a los ejes coordenados a la distancia X del origen.

Las coordenadas cartesianas del punto fijo P, serán

$$X_0 = -\,\delta\, \frac{p - q}{p + q} = \frac{m_1\,(c - b) - m_2\,(c - a)}{m_1\,(c - b) + m_2\,(c - a)}\, \delta$$

$$Y_0 = \frac{-\,r}{p + q} = \frac{m_1\, m_2\,(m\, c - n)}{m_1\,(c - b) + m_2\,(c - a)}$$

En la figura hemos adoptado $m_2 = -\dfrac{3}{5}\, m_1$, resultando $X = 4\,\delta$, $m_3 = -\,1{,}5\, m_1$,

$$X_0 = \delta\, \frac{8\, c - (3\, a + 5\, b)}{2\, c + (3\, a - 5\, b)}$$

$$Y_0 = \frac{-\,3\, m_1\,(m\, c - n)}{2\, c + (3\, a - 5\, b)}$$

y hemos limitado los valores de x entre 0 y 20, los de y entre 0 y 25 y los de z entre 75 y 92, tomando $m = 100$ y $n = 2{,}5$.

Consideraremos tres medicamentos:

I

Bicarbonato sódico $= B = x$ $\quad a = \frac{1}{9{,}5}$

Fosfato sódico $= F = y$ $\quad b = \frac{1}{11}$

Lactosa $= L = z$ $\quad c = \frac{1}{60}$

$X_0 = 6{,}042\,\delta \quad Y_0 = -23{,}714\,m_1$ (punto I)

II

Fosfato sódico $= F = x$ $\quad a = \frac{1}{11}$

Citrato sódico $= C = y$ $\quad b = \frac{1}{20}$

Lactosa $= L = z$ $\quad c = \frac{1}{60}$

$X_0 = -6{,}946\,\delta \quad Y_0 = 44{,}865\,m_1$ (punto II)

III

Bicarbonato sódico $= B = x$ $\quad a = \frac{1}{9{,}5}$

Citrato sódico $= C = y$ $\quad b = \frac{1}{20}$

Lactosa $= L = z$ $\quad c = \frac{1}{60}$

$X_0 = -4{,}363\,\delta \quad Y_0 = 26{,}106\,m_1$ (punto III)

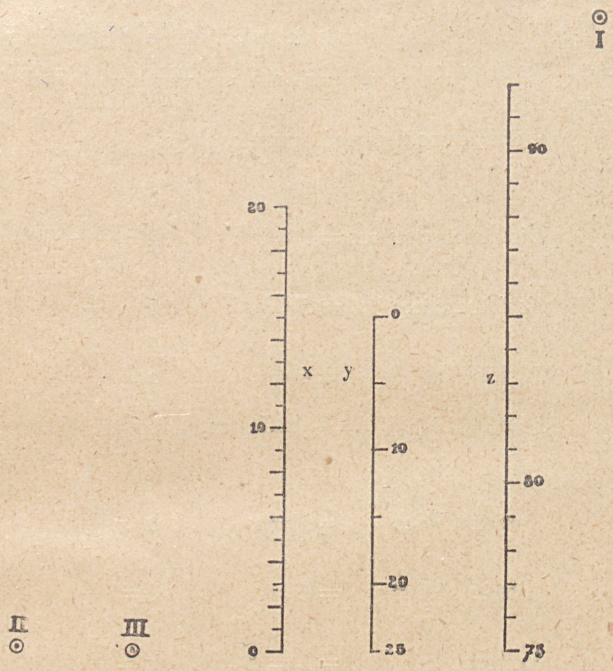

Fig. 44.

214 *Construir un nomograma para el cálculo del grado de fermentación de la cerveza.*

SOLUCIÓN.—El grado de fermentación f está dado por

$$f = 100\left(1 - \frac{1 + 0{,}010665\,A}{1 + 2{,}0665\,\dfrac{A}{E}}\right)$$

siendo A el porcentaje de alcohol y E el del extracto.

La fórmula anterior se puede llevar, por simples transformaciones, a la forma

$$\frac{2{,}0665\,(100-f)}{E}-\frac{f}{A}=1{,}0665$$

susceptible de ser representada por un nomograma de dos escalas paralelas o nomograma en Z.

Tomando, en coordenadas paralelas,

$$u=\frac{m_1}{E}$$

$$v=\frac{m_2}{A}$$

la ecuación del punto de cota f es

$$2{,}0665\,m_2\,(100-f)\,u-f\,m_1\,v=1{,}0665\,m_1\,m_2$$

y sus coordenadas cartesianas son

$$X=-\delta\,\frac{2{,}0665\,m_2\,(100-f)+f\,m_1}{2{,}0665\,m_2\,(100-f)-f\,m_1}$$

$$Y=\frac{1{,}0665\,m_1\,m_2}{2{,}0665\,m_2\,(100-f)-f\,m_1}$$

Adoptando los módulos de tal manera que

$$2{,}0665\,m_2+m_1=0,$$

$$X=\delta\,\frac{2f-100}{100}$$

$$Y=-\,0{,}010665\,m_2,$$

ecuación paramétrica de una recta paralela al eje de las abscisas a la distancia Y.

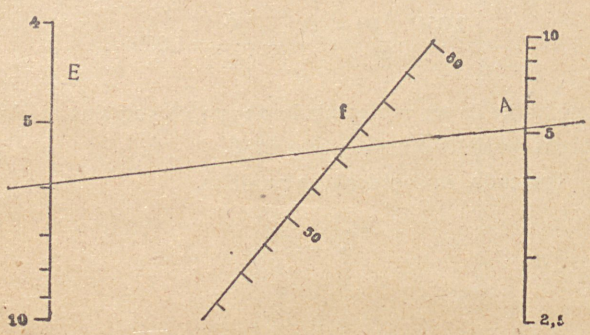

Fig. 45.

215. *Construir un nomograma para la ecuación de los vapores sobrecalentados según la fórmula de Zeuner.*

SOLUCIÓN.—La fórmula de Zeuner es

$$p\,v = B\,T - C\,p^n$$

donde p es la presión del vapor en atmósferas, v el volumen específico en m³ por kg. y T la temperatura absoluta y B, C, n son constantes que en este sistema de unidades adoptan los valores

$$B = 0{,}0049287 \qquad C = 0{,}187815 \qquad n = 0{,}25$$

Escribiendo la fórmula

$$p\,v - B\,T + C\,p^n = 0$$

vemos que podrá representarse por un nomograma con una escala curvilínea. Las escalas de este nomograma serán

$$y_1 = m_1 v \qquad y_2 = m_2 T$$

sobre soportes paralelos a la distancia d y la escala curvilínea

$$x_3 = \frac{m_1 d B}{m_1 B - m_2 p} \qquad y_3 = \frac{- m_1 m_2 C p^n}{m_1 B - m_2 p}$$

En la figura 46 adoptamos $d = 2 m_1 = 20 m_2$ y dibujamos la escala métrica de v de 0 a 3 con escalones de 0,02 y la escala métrica de T de 250 a 550 con escalones de 20 acoplándole una escala para grados centígrados.

La escala de p será con estos datos la que corresponde a las ecuaciones paramétricas

$$x_3 = \frac{20000 B}{100 B + p} \qquad y_3 = - \frac{100 C p^n}{100 B + p}$$

Para construirla dibujamos previamente sobre la horizontal inferior del nomograma la escala de x_3 como perspectiva de una escala métrica construída sobre el eje y_2 y teniendo en cuenta que para $p = 0$; $x_3 = d$, $p = 100 B$; $x_3 = 50$ y $p = \infty$; $x_3 = 0$.

Luego construímos sobre el eje medio $x = 50$ y a partir de su intersección con el eje de las abscisas la escala $\frac{m_2}{2} \frac{C p^n}{B}$ utilizando la tabla de estos valores que da el mismo Zeuner.

Mediante estas dos escalas, proyectando verticalmente la primera y desde el origen la segunda, obtenemos, como in-

tersección de los rayos que proyectan puntos de igual cota de ambas escalas, los puntos de la escala de *p* con su cota respectiva.

En la figura construímos esa escala para los valores

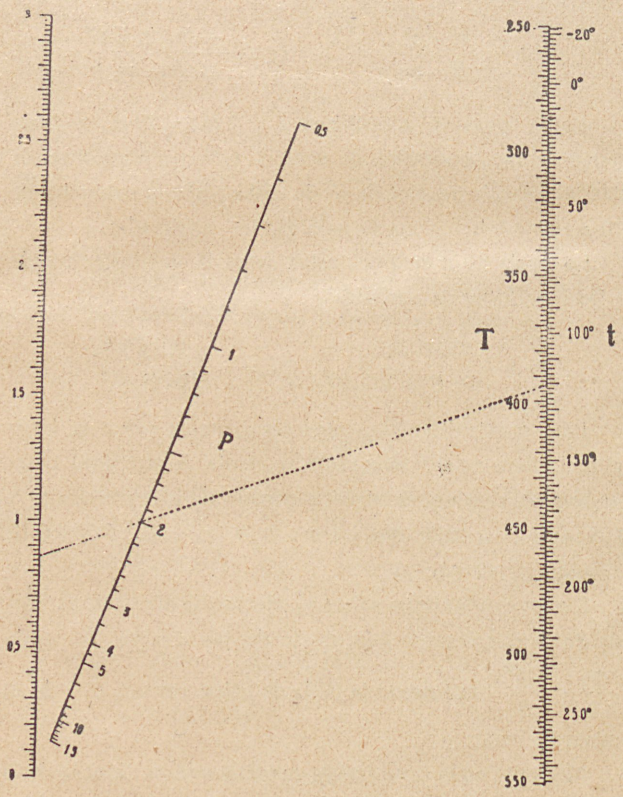

Fig. 46.

de p desde 0,5 a 15. En ella se ve que para $P = 2$ y $t = 120°$, $v = 0{,}858$. La fórmula da para esos valores $v = 0{,}8583$.

216. *Construir el nomograma de la ecuación de los estados correspondientes.*

SOLUCIÓN.—Escribamos la ecuación de los estados correspondientes en la forma

$$\pi - \frac{8\,\theta}{3\,\varphi - 1} + \frac{3}{\varphi^2} = 0$$

y tomemos sobre los ejes paralelos los valores de π y θ medidos con módulos m_1 y m_2 respectivamente, es decir:

$$u = m_1\,\pi$$
$$v = m_2\,\theta$$

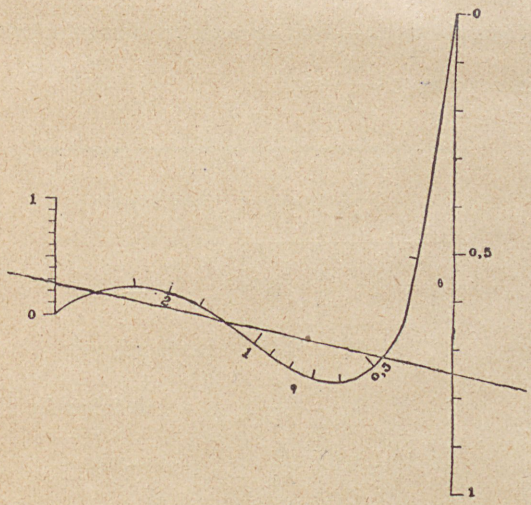

Fig. 47.

La ecuación del punto de cota φ será

$$\frac{u}{m_1} - \frac{8\,v}{m_2\,(3\,\varphi - 1)} + \frac{3}{\varphi^2} = 0$$

y sus coordenadas cartesianas son

$$X = \delta\,\frac{8\,m_1 + m_2\,(3\,\varphi - 1)}{8\,m_1 - m_2\,(3\,\varphi - 1)} \qquad [1]$$

$$Y = \frac{3\,m_1\,m_2\,(3\,\varphi - 1)}{\varphi^2\,(8\,m_1 - m_2\,(3 - 1))}$$

por lo tanto, los puntos de cota φ tienen por sostén la curva cuyas ecuaciones paramétricas (φ parámetro) son las anteriores.

Tomando $m_2 = -4\,m_1$, las características principales de la curva para $\varphi > \frac{1}{3}$ son

φ	$\frac{X}{\delta}$	$-\frac{Y}{m_1}$	OBSERVACIONES
$\frac{1}{3}$	1	0	—
0,54	0,525	2,45	punto mínimo
1	0	$\frac{3}{2}$	» de inflexión
3	— 0,6	$\frac{4}{15}$	—
∞	— 1	0	—

Por la ecuación [1] se ve que la escala de φ puede obtenerse por proyecciones y secciones de una escala métrica.

En la figura se ha construído la escala proyectando desde S la escala de θ sobre el eje 1 y luego proyectando esta nueva escala desde el punto impropio de los ejes coordenados sobre la curva.

ÍNDICE

Páginas.

1.—Áreas y volúmenes. (Ej. 1-10) 1
2.—Magnitudes físicas. (Ej. 11-44)..... 5
3.—Operaciones con números aproximados. (Ejemplos 45-54)..... 34
4.—Regla de cálculo. (Ej. 55-74) 40
5.—M. C. D. y fracciones continuas. (Ej. 75-80).... 52
6.—Gráficas lineales. (Ej. 81-91) 56
7.—Sistemas de ecuaciones lineales con dos incógnitas. (Ej. 92-112)..... 69
8.—Sistemas de ecuaciones lineales con más de dos incógnitas. Determinantes. (Ej. 113-132).. 82
9.—Progresiones y combinatoria. (Ej. 133-138). ... 113
10.—Función de 2.º grado. (Ej. 139-173)..... 129
11.—Funciones y curvas algebraicas. (Ej. 174-186)... 170
12.—Funciones y curvas trascendentes. (Ej. 187-200). 184
13.—Nomogramas. (Ej. 201-216)..... ... 199